ÜBER DIE PHENYL- UND KRESYL-ESTER

DER

BERNSTEINSÄURE

UND ANDERER

DICARBONSÄUREN, IHRE DERIVATE UND UMSETZUNGEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VORGELEGT VON

MATHIAS BERNSTEIN

AUS ODESSA (RUSSLAND).

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1886.

us Dankbarkeit und Verehrung

meinem hochgeschätzten Freunde

O. PITSCHKE

gewidmet.

Verfasser.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium zu Dresden begonnen und im Hauptlaboratorium der Universität Tübingen weitergeführt und abgeschlossen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. R. Schmitt und Herrn Professor Dr. Lothar Meyer für den mir gewährten Rat und Beistand meinen aufrichtigsten und bleibenden Dank auszusprechen.

Auf Wunsch des Herrn Prof. **Dr. Ad. Claus** *in* **Freiburg i. B.,** *dem ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank sage, nahm ich mehrere Änderungen in der Nomenclatur vor, welche auf Seite 61 folgen.*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0052

Einleitung.

Das eigentümliche Verhalten der Phenole, nach welchem sie in manchen Beziehungen eine Mittelstellung zwischen Alkoholen und Säuren einnehmen, ist vielleicht die Ursache gewesen, dass ein Teil der Verbindungen, welche sie zu bilden vermögen, noch nicht genügend untersucht wurde.

So sind die Ester der Phenole mit organischen Säuren noch wenig studiert, während das Gebiet der Phenylester der anorganischen Säuren eingehend bearbeitet und fast erschöpfend behandelt ist.

Die Darstellung der Phenolester bietet aber aus manchen Gründen ein besonderes Interesse, namentlich darum, weil der den Alkoholen noch ziemlich nahe stehende Charakter des Phenols durch Substitution negativer Elemente oder Radicale für Wasserstoff sich schrittweise mehr und mehr dem der Säuren nähern lässt und demnach zu beobachten erlaubt, wie die in der Regel grosse Beständigkeit der eigentlichen Ester mehr und mehr sich der Unbeständigkeit der ihnen sonst analogen gemischten Säureanhydride annähern lässt.

Um dieses an einem Beispiele zu erläutern: so man wird den Essigsäurephenylester als einen eigentlichen Ester betrachten dürfen; ein etwa zu erhaltendes Produkt der Nitrirung desselben würde man aber auch als das gemischte

Anhydrid der Essigsäure und des ebenfalls als Säure aufzufassenden Nitrophenols betrachten können.

Zur Verfolgung dieses Gesichtspunktes erschienen mir die Ester der zweibasischen organischen Säuren besonders geeignet.

Das Phenol besitzt die Eigenschaften der Alkohole in nicht genügend ausgesprochener Weise, dass man zur Darstellung der Ester den gewöhnlichen Weg einschlagen könnte. Den bequemsten Weg zu den gesuchten Verbindungen zu gelangen, bietet die von Nencki[1]) kürzlich aufgefundene Methode, die Mischung von Phenol und Säure mit Phosphoroxychlorid zu behandeln. Die Reaktion verläuft hier höchst wahrscheinlich so, dass vorübergehend das Chlorid der Säure entsteht.

Ich habe ausschliesslich diese Methode angewandt, nachdem ich mich durch verschiedene Versuche von der Vortrefflichkeit derselben überzeugt hatte.

Ich habe die so dargestellten Ester in verschiedene Substitutionsprodukte übergeführt, besonders um die Frage zu beantworten, ob auch hier die eigentümliche Erscheinung eintrete, welche von Rapp[2]) bei der Darstellung der Derivate des Phosphorsäurephenylesters beobachtet wurde, nämlich, dass bei der Darstellung der Derivate der Dicarbonsäure Ester die bevorzugte Stellung für die eingeführten Gruppen stets nur die Parastellung war, während die Orthoverbindungen nicht nachzuweisen waren, obwohl letztere sich sonst in der Regel in grösserer oder kleinerer Menge neben den Paraverbindungen bilden.

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie N. F. 25, 273.

[2]) Inaugural Dissertation. Tübingen 1883.

Litteratur.

Es wird wohl nicht überflüssig erscheinen, wenn ich hier die Arbeiten über die organischen Phenylester kurz zusammenstelle, da dieselben nur einzeln zur Publikation gelangten und daher nicht den von mir beabsichtigten Zweck eines Überblicks über die Eigenschaften der org. Mono- und Dicarbonsäure Phenylester verfolgten. Ich stelle diese Arbeiten nicht nach chronologischer Ordnung, sondern nach der Homologie der Stoffe zusammen.

Im Jahre 1854 stellte Cahours[1]) den Essigsäurephenylester durch Einwirkung von Chloracetyl auf Phenol dar. Er erhielt eine Flüssigkeit, die unzersetzt flüchtig war und, mit KOH in der Hitze behandelt, Phenol und Essigsäure regenerierte:

$$C_6H_6O + C_2H_3OCl = C_8H_8O_2 + HCl$$

Aenantylchlorür, Caprylchlorür und Pelargonchlorür sollen ebenfalls die entsprechenden Verbindungen ergeben haben.

J. Broughton[2]) erhielt im Jahre 1865 den schon vorher in nicht ganz reinem Zustande von Scrugham dargestellten Essigsäurephenylester durch Erhitzen von 20 gr. essigsaurem Blei mit 3 gr. Phenylalkohol bei Gegenwart von CS_2 in zugeschmolzenen Glasröhren während mehrerer Tage auf 170° C. Der so dargestellte Essigsäurephenylester war eine farblose Flüssigkeit vom Sdp. 200° C. und spec. G. 1,074.

Guareschi[3]) erhitzte bei seinen Arbeiten: „Über die Einwirkung von Amiden auf Alkohole“ 15 gr Acetamid

---

[1]) Ann. d. Chemie 92, 316.
[2]) Ann. d. Chemie. Supl. B. IV, 118.
[3]) Ann. d. Chemie 171, 142.

[CH_3 . $CONH_2$] mit 24 gr. Phenol so lange am Rückflusskühler, bis die Entwicklung von NH_3 zu Ende war. Durch fractionierte Destillation des erhaltenen Produktes bekam er eine bei 190—194° C. siedende Flüssigkeit, die nach ihrem Verhalten alle Eigenschaften des Phenylacetats [C_2 H_3. C_6 H_5. O_2] besass.

Prevost[1]) stellte den Chloressigsäurephenylester und Amidoessigsäurephenylester dar, durch Erhitzen von Chloracetylchlorid [$C_2H_2ClO.Cl$] mit Phenol und Chloressigsäurephenyl mit alkoholischem Ammoniak.

Erstere Verbindung krystallisierte aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 40,2° C.

Saarbach[2]) gelangte zu der Oxyphenylpropionsäure durch Einwirkung von 25 gr. α- Chlorpropionsäure auf 24 gr. trocknes Phenolnatrium. Nach dem Erkalten schied die Flüssigkeit auf Zusatz von concent. Salzsäure Krystalle der Säure aus, welche schon bei längerem Stehen in einer alkoholischen Lösung, vollständig aber durch Einleiten von Salzsäuregas in den Äthyläther der Oxypropionsäure übergehen. Durch Destillation mit Wasserdämpfen geht dieser als klare Flüssigkeit über, welche, getrocknet, unzersetzt bei 244° C. siedet.

K. Tuttle[3]) erhielt im Jahre 1856 den Allophansäurephenylester durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in vollkommen trocknes Phenol:

$$C_6H_6O + CNOH = C_8H_8N_2O_3.$$

---

[1]) Journ. für prakt. Chemie [2] 4, 379.
[2]) „ „ „ „ 21, 152.
[3]) Jahresberichte 1857, 451.

Kleine fettige Krystalle, die schon bei 150° C. in Phenol und Cyansäure, resp. die Zersetzungsprodukte der Cyansäure zerfallen. Mit Kali geben sie allophansaures Kali.

Gerhardt[1]) gelangte zu dem Phenylester der Benzoësäure durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Phenol, während Ettling[2]) dieselbe Verbindung durch Destillation von benzoësaurem Kupfer erhalten hatte. Durch Einwirkung von Benzamid auf Phenol entsteht ebenfalls, wie Guareschi[3]) zeigte, Benzoësäurephenylester, welcher monokline Prismen vom Schmp. 68—69° C. und Sdp. 314° C. bildet.

Von dem Benzoësäurephenylester kennen wir auch einige Derivate:

Stenhouse[4]) erhielt das Monochlorprodukt durch Einleiten von Chlor in Phenylbenzoat. Krystalle vom Schmp. 87° C., die mit alkoholischem Kali Benzoësäure regenerieren.

Das Monobromprodukt bildet sich durch Übergiessen von Phenylbenzoat mit Brom.

Laurent und Gerhardt[5]) stellten den Benzoësäuredinitrophenylester durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dinitrophenol dar. Gelbe, rhombische in heissem Alkohol lösliche Blättchen.

Den Benzoësäuretrinitrophenylester erhielten sie ebenfalls durch Erhitzen von Benzoylchlorid mit Pikrinsäure. Goldgelbe, rhombische in Alkohol und Äther unlösliche Blättchen.

1) Ann. d. Chemie 75, 75.
2) „ „ „ 53, 77.
3) „ „ „ 171, 142.
4) „ „ „ 53, 77—79.
5) „ „ „ 75, 77.

Der p-Toluylsäurephenylester entsteht nach Kraut[1]) bei der Destillation von Toluylsäureanhydrid. Er bildet schöne Blättchen vom Schmp. 71—72° C.

Scrugham[2]) erhielt den p-Cuminsäurephenylester durch Erhitzen von Cuminylchlorid [$C_{10}H_{11}OCl$] mit Phenolkalium, während Kraut[3]) zu derselben Verbindung durch Destillation der Cuminsäuresalicylsäure gelangte.

Der Ester besitzt einen Schmp. von 58° C.

Kempf[4]) stellte den Kohlensäure-Phenylester dar durch Erhitzen von 2 Teilen flüssigen Chlorkohlenoxyds mit 3 Teilen Phenol in zugeschmolzenen Röhren auf 130° C. Durch Destillation gereinigt, erstarrte die Verbindung [$(C_6H_5O)_2CO$] in der Vorlage zu einer festen Masse, welche, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne Nadeln vom Schmp. 141° C. lieferte. Da sich hierbei auch der Chlorkohlensäurephenylester in geringen Mengen bildet, so zerfällt die Reaction nach Kempf in zwei Phasen:

I. $C_6H_5 . OH + COCl_2 = C_6H_4 . OH . COCl + HCl$

II. $C_6H_5O . CO . Cl + C_6H_5 . OH = (C_6H_5O)_2CO + HCl.$

Mit Ammoniak setzt sich der Chlorkohlensäurephenylester zu Carbaminsäurephenylester um:

$$C_6H_5O . CO . Cl + NH_3 = CO < \begin{matrix} NH_2 \\ O . C_6H_5 \end{matrix} + HCl.$$

Ganz kürzlich wurde noch phenylkohlensaures Natron von R. Schmitt[5]) durch Einwirkung von CO_2 auf Phenolnatrium dargestellt.

---

[1]) Journ. f. p. Chemie 1858, 406.
[2]) Ann. d. Chemie 92, 318.
[3]) Journ. f. p. Chemie 1858, 406.
[4]) „ „ „ „ N. F. 1, 404.
[5]) Journ. f. pr. Chemie, N. F. 31, 405.

M. Fatianoff I.[1]) gelangte zu dem Kohlensäureäthylphenylester durch vorsichtiges Vermischen des Äthylphosgenäthers mit einer äquivalenten Menge Kaliumphenylat:

$$Cl\text{-}CO\text{-}O\,.\,C_2H_5 + C_6H_5\,.\,OK =$$
$$= C_6H_5\,.\,O\text{-}CO\text{-}O\,.\,C_2H_5 + HCl.$$

Der Ester ist ein schwachgefärbtes Öl vom Sdp. 234° C. und spec. Gew. 1,117 bei 0° C.

J. Schreder[2]) stellte den Phenylester der Orthophtalsäure dar durch Erhitzen von Phtalylchlorid, nach Wischin bereitet, mit der berechneten Menge reinen Phenols, bis die Entwicklung von Salzsäure nachgelassen hatte. Aus Alkohol umkrystallisiert, liefert der Ester kleine Prismen vom Schmp. 60° C. und der Zusammensetzung:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO\,.\,O\,.\,C_6H_5 \\ CO\,.\,O\,.\,C_6H_5 \end{matrix}$$

Den Phenylester der Terephtalsäure und der Isophtalsäure stellte Schreder nach dem gleichen Verfahren aus den Chloriden und Phenol dar. Ersterer schmilzt bei 191, letzterer bei 41° C.

Nencki[3]) erhielt bei seinen Arbeiten über das Aurin den Oxalsäurephenylester aus Oxalsäure, Phenol und Phosphoroxychlorid. Da er nach gütiger Privatmitteilung diese Reaction nicht weiter zu verfolgen beabsichtigt, habe ich mit seiner freundlichen Zustimmung nach dieser Methode eine Reihe von Estern zweibasischer Säuren dargestellt.

---

[1]) Journ. f. p. Chemie, 1864. 477.

[2]) Ber. der d. chem. Ges. 7[a], 705.

[3]) Ber. der d. chem. Ges. 1882, 1579. Journ. f. prakt. Chemie N. F. 25, 273.

Ueber die Phenylester der Dicarbonsäuren.

Bevor ich zur Beschreibung der von mir dargestellten Ester schreite, sei es mir gestattet, mit einigen Worten das Phosphoroxychlorid, das für die vorliegende Arbeit wichtige Agens zu erwähnen. Von den bis jetzt zur Darstellung desselben in Anwendung kommenden Methoden:

I. $PCl_5 + C_2H_2O_4 = POCl_3 + CO_2 + CO + 2HCl$

von Gerhart[1])

II. $3PCl_5 + P_2O_5 + 3Cl_2 = 5POCl_3$

von Gerhardt und Chiozza[2]), G. Jacobsen[3])

III. $3PCl_5 + 2BO_3H_3 = 3POCl_3 + B_2O_3 + 6HCl$

von Gerhardt[4])

IV. $3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$

von Dervin[5])

ist entschieden der Methode IV der Vorzug zu geben. Bei keiner der drei ersteren verläuft die Reaction so glatt, zudem kann man beliebig grosse Quantitäten auf einmal darstellen, und die Ausbeute ist bei richtigem Verfahren eine sehr günstige.

In eine mit Rückflusskühler versehene Retorte giebt man eine beliebige Menge Phosphorchlorür und trägt nun in Portionen von höchstens 4 gr. fein gepulvertes $KClO_3$ ein. Es tritt sofort eine Erwärmung ein, bei der das $KClO_3$ den Sauerstoff abgiebt, und letzterer in statu nascendi auf

[1]) Jahresberichte 1852. Seite 443.
[2]) „ 1853. „ 394.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 1875. 8, 1519.
[4]) Jahresberichte 1855. Seite 301.
[5]) Compt. rend. 97. Seite 576.

das PCl_3 einwirkt. Man trägt so lange das $KClO_3$ ein, bis kein Aufschäumen der Masse mehr zu bemerken ist, senkt den Kühler und destilliert das Phosphoroxychlorid ab. Die bei zu raschem oder zu reichlichem Zusatz des Chlorates entstehende gelbe Farbe verschwindet bei der Destillation.

Auf 800 gr. PCl_3 braucht man etwa 200 gr. $KClO_3$ und erhält dabei an $POCl_3$ 840—842 gr. d. h. etwa 94% der theoretischen Menge.

Das zur Verwendung kommende Phenol war krystallinisch, farblos und wasserfrei. Auf vollkommene Trockenheit ist zu achten.

Oxalsäurephenylester.

$$\begin{matrix} CO \,.\, O\text{-}C_6H_5 \\ | \\ CO \,.\, O\text{-}C_6H_5 \end{matrix}$$

Bei der Darstellung desselben wurde eine Erscheinung beobachtet, die von grosser Bedeutung für den Verlauf und das Gelingen der Operation ist. So oft ich zur Reaktion entwässerte Oxalsäure verwendete, misslangen meine Versuche. Dagegen erreichte ich stets mein Ziel, wenn ich mit trockner, aber nicht entwässerter Oxalsäure arbeitete. Das Krystallwasser der $C_2H_2O_4$ ist daher für den regulären Verlauf der Reaktion von Wichtigkeit, wahrscheinlich weil die Reaktion mit der entwässerten Säure zu weit geht und eine Spaltung der Molekel verursacht. Auf ein Mol. $C_2H_2O_4$ kommen zwei Mol. Phosphoroxychloryd in Wirkung, wie es aus der Formel zu ersehen ist.

$$\text{I.}\quad 2\,C_6H_5\,.\,OH + C_2H_2O_4,\ 2\,H_2O = C_6H_5\,.\,CO_2 - O_2C\,.\,C_6H_5 + 4\,H_2O.$$

$$\text{II.}\quad 4\,H_2O + 2\,POCl_3 = 2\,HPO_3 + 6\,HCl$$

Zur Ausführung wurden anfangs in einem Kölbchen 150 gr. Phenol und 100 gr. trockene Oxalsäure auf einem

Babo'schen Bleche unter öfterem Umrühren erhitzt, bis die Oxalsäure sich ganz löste, was bei einer Temperatur von etwa 130—135° C. geschah. Darauf wurden 200 gr. $POCl_3$ in kleinen Portionen zugegeben. Die Masse schäumte jedesmal heftig auf, beruhigte sich aber nach dem Umrühren. Verläuft die Operation korrekt, so erstarrt das Produkt nach der Zugabe einer Hälfte des $POCl_3$ zu einem hellgelben Kuchen, der sich nach und nach wieder auflöst und eine dunkle Farbe annimmt. Da der Ester durch eine Überhitzung leicht zu zerstören ist, nahm ich von dem syrupähnlichen Öl jedesmal eine Probe, bis schliesslich eine von diesen bei dem Zusatz von Wasser Krystalle ausschied. Man lässt darauf das Produkt etwas erkalten und setzt so viel Wasser hinzu, dass letzteres beim Absetzen der Krystalle noch ganz klar, wenn auch stark gefärbt, bleibt. Versäumt man diese Massregel zu beachten, so scheidet sich auch das unverbrauchte Phenol und Spuren von Aurin ab, die dann die Reinigung des Esters ungemein erschweren. Aus demselben Grunde werden auch die Krystalle vorher gut mit der Pumpe abgesaugt und darauf erst mit Wasser gewaschen. Eigentümlich ist es, dass der Ester sich in unreinem Zustande sehr leicht in der Wärme zersetzt, wodurch das direkte Umkrystallisieren aus Alkohol, Aether u. s. w. mit grossem Substanzverlust verbunden ist. Ich erhielt ihn rein durch wiederholtes Lösen in kochendem Eisessig und Fällen mit Wasser. Zum Schluss wurde der Ester aus Alkohol umkrystallisiert, über Schwefelsäure getrocknet und einer Analyse unterworfen:

0,2974 gr. Substanz gaben 0,7539 gr. CO_2 und 0,104 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{14}\ H_{10}\ O_4$:	Gefunden:
C:	69,421 %	69,131 %
H:	4,132 %	3,886 %
O:	26,447 %	26,987 %

Der Ester ist leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und sehr leicht löslich in Eisessig; unlöslich in Wasser. Er schmilzt unter teilweiser Sublimation und krystallisiert aus Eisessig in farblosen flachen Nadeln vom Schmp. 136 ° C. Unlöslich und beständig gegen verdünnte Säuren, zerfällt er bei andauerndem Kochen mit Natron in Phenol und Oxalsäure. Nach dieser Methode betrug meine Ausbeute im günstigsten Falle 50—60 %.

Die Frage über den Verlauf der Reaktion bei der Bildung des Oxalsäurephenylesters war noch nicht gelöst. Es erschien möglich, dass sich hier vorher der Phosphorsäurephenylester oder sein Chlorid bildete, welche mit der Oxalsäure eine Umsetzung erlitten. Um nun einerseits diese Frage zu lösen und anderseits nach einer ausgiebigeren Darstellungsmethode zu suchen, unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professors Dr. Lothar Meyer eine Reihe von Versuchen, in denen die Nenckische Methode modifiziert wurde.

A. Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol.

Um die Einwirkung der Oxalsäure auf Phenol ohne Zusatz von Phosphoroxychlorid kennen zu lernen, wurden zwei Teile Phenol mit einem Teile trockner krystallisierter Oxalsäure in einer Retorte erhitzt. Bei 130 ° C. löste sich das Gemisch und färbte sich allmählich dunkelbraun. Bei 110 ° C. trat eine Erstarrung ein. Bei 120 ° C. löste sich die Masse wieder auf und die Temperatur stieg auf 135 ° C., wobei eine Gasentwicklung und eine Sublimation von Oxalsäure eintrat. Die entweichenden Gase gaben, in Kalkwasser geleitet, einen Niederschlag ($CaCO_3$), während sich in der Vorlage anfangs Wasser und dann Phenol sammelte. Nach dreistündigem Erhitzen sublimierte fast alle Oxalsäure

über und in der Retorte blieb ein stark gefärbtes Öl zurück, das mit NaOH die charakteristische Aurinreaktion zeigte. In dem mit dem Retorteninhalte geschüttelten Wasser waren noch Spuren von Oxalsäure vorhanden. Phenyloxalat hatte sich nicht gebildet.

B. Einwirkung von Oxalsäure auf ein Gemisch von Phenol und Phosphoroxychlorid.

Dieser Versuch wurde in einem Kolben vorgenommen. Zu dem geschmolzenen Phenol brachte ich die äquivalente Menge $POCl_3$ und zu dem erwärmten Gemische die der Gleichung:

$$2\ C_6H_5\,.\,OH + C_2H_2O_4\,,2\ H_2O$$

entsprechende Menge trockner, krystallisierter Oxalsäure in kleinen Quantitäten.

Nach der ersten Zugabe trat eine heftige Reaktion ein, begleitet von einer starken Gasentwicklung. Die Temperatur stieg auf 135—140° C. und blieb bis zu Ende des Versuchs konstant. Die bei der Bildung des Oxalsäurephenylesters charakteristische hellgelbe Färbung und Erstarrung trat nach der Zugabe von etwa der Hälfte aller Oxalsäure ein. Das Produkt löste sich wieder nach und nach auf und nahm eine dickere Konsistenz an. Weiter verfuhr ich, wie bei der schon beschriebenen Methode, bis eine Probe nach Wasserzusatz wohlausgebildete Krystalle ausschied, die mit dem Oxalsäurephenylester in Verhalten, Eigenschaften und Schmp. 136° C. übereinstimmten. Nach diesem Verfahren erhielt ich ein äusserst reines Produkt und eine Ausbeute, die der theoretischen Menge nahezu entsprach. Demnach ist natürlich diese Methode der oben beschriebenen weit vorzuziehen. Der Unterschied hängt ohne Zweifel mit dem in höherer Temperatur leicht eintretenden Zerfalle

der Oxalsäure zusammen. Bei der Darstellung der anderen Ester lieferte dagegen der eine wie der andere Weg ungefähr die gleiche Ausbeute, mochte man zuerst die Säure mit dem Phenole mischen und das Oxychlorid langsam zusetzen oder umgekehrt in ein Gemisch aus Phenol und Phosphoroxychlorid die Säure in kleinen Mengen eintragen.

C. Einwirkung von P_2O_5 auf Phenol und Oxalsäure.

Wenn die Wirkung des $POCl_3$ in einer Wasserentziehung bestand, so konnte eine solche auch durch Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden. Es war zu erwarten, dass in diesem Falle die Reaktion viel heftiger vor sich gehen würde; es wurde aber statt dessen nur eine sehr unbedeutende Gasentwicklung bemerkbar und erst mit dem Steigen der Temperatur auf 155° C. schien eine Umsetzung vor sich zu gehen. Nachdem ich das erste Quantum des nach der Formel erforderlichen P_2O_5 zugesetzt hatte, färbte sich das Gemisch; eine Probe auf dem Porzellanschälchen zeigte nach einem Wasserzusatz auch nicht die Spur eines festen Körpers, dagegen ergab sich Phenol und Oxalsäure. Nach und nach setzte ich nun die doppelte Menge P_2O_5 zu, wobei eine Probe ein zähes Öl und nur noch Spuren von Oxalsäure lieferte. Eine dritte Portion des der Gleichung entsprechenden P_2O_5 bewirkte nur eine merkliche Änderung des Aggregatzustandes, ohne die Bildung eines festen Körpers zu veranlassen. Die Oxalsäure war nicht mehr nachzuweisen.

Nach dem darauf folgenden Erhitzen des Produktes auf 180° C. gingen Spuren von Phenol über, während in dem Kolben ein stark dunkelrot gefärbtes Harz zurückblieb, das nach längerem Stehen ganz erstarrte. Vom Oxalsäurephenylester hatte sich nichts gebildet und Oxalsäure war nicht mehr vorhanden.

Eine Zersetzung derselben in CO_2 und CO ist kaum anzunehmen, denn wie ich schon sagte, war durchaus keine erhebliche Gasentwicklung während der Umsetzung zu bemerken. Dagegen zeigte die Masse eine starke Aurinreaktion. Nach Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge bildete das Öl einen dunkelroten Krystallbrei von Metallglanz, der sich bei einem Überschusse von Natron wieder mit einer intensiv carminroten Farbe auflöste und mit Salzsäure dunkle Krystalle ausschied.

Es ist aus diesem Versuche zu schliessen, dass die Wirkung des Phosphoroxychlorides nicht lediglich in einer Wasserentziehung besteht, welche auch das Anhydrid hätte bewirken können.

D. Einwirkung von HCl auf Phenol und Oxalsäure.

Im Verhältnis der Atomgewichte wurde Oxalsäure[1]) und Phenol gemengt und bis zum Auflösen des Gemisches schwach erhitzt. In die geschmolzene Masse wurde jetzt ein Strom trockner Salzsäure geleitet. Nach dem Verlauf einer Stunde trat eine charakteristische Färbung ein, die langsam in dunkelrot überging; dabei blieb die Flüssigkeit unverändert. Nach 8stündigem Einleiten von Salzsäure ergab eine Probe Phenol und Oxalsäure in grosser Menge. Nach 12stündigem Einleiten bei einer Temperatur von 110° C. ging die Farbe in braun über und die Probe zeigte wiederum Phenol und Oxalsäure, aber letztere schon in unbedeutender Quantität. Das Öl erstarrte leicht, zerfloss aber, wie es in Berührung mit Wasser kam; es war nur ein mechanisches Gemenge von Phenol und Oxalsäure. Die letztere war nach 16stündigem Einleiten von Salzsäure gänzlich zerstört, während das Phenol als solches, aber stark gefärbt zurückblieb.

[1]) Krystallinisch.

E. Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Phenol und Oxalsäure.

Beim Gelingen dieses Versuches hätte man wahrscheinlich den bequemsten Weg zur Darstellung des Oxalsäurephenylesters in der Hand, allein die Reaktion ist zu tiefgreifend. Durch Eintragen von $ZnCl_2$ in das aufgelöste Gemisch von $C_6H_5.OH$ und $C_2H_2O_4$[1]), tritt sofort eine sehr heftige Reaktion ein, bei welcher die Temperatur konstant 125° C. bleibt. Auf dem Boden der Retorte setzt sich eine grössere Menge pulverigen Zinkoxyds ab, während die darüber stehende ölige Schicht nach Wasserzusatz Phenol ausscheidet und keine Reaktion auf Oxalsäure zeigt. Das $ZnCl_2$ spaltet aber nicht aus dem Phenol und der Oxalsäure, sondern aus der Oxalsäure allein Wasser ab, wobei die letztere in Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfällt.

F. Einwirkung von Oxalsäure auf die Phosphorsäurephenylester.

Die zu Anfang ausgesprochene Vermutung, dass die Bildung des Oxalsäure-, wie aller anderen Phenylester, bei der das Phosphoroxychlorid mitwirkt, nicht nach den gegebenen Formeln verlaufe, sondern dass sich dabei durch die Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Phenol Phosphorsäurephenylester bilde, und dass letzterer im Entstehungsmomente mit der Oxalsäure eine Umsetzung zu Oxalsäurephenylester erlitte, suchte ich dadurch zu prüfen, dass ich die bekannten Phosphorsäurephenylester und ihre Chloride, nach G. Jacobsen[2]) und M. Rapp[3]) dargestellt, auf die Oxalsäure einwirken liess.

I. In das Monophosphorsäurephenylesterchlorid wurde trockne, krystallisierte Oxalsäure in kleinen Portionen ein-

[1]) Die Oxalsäure war gut getrocknet, aber nicht entwässert.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 8, 1523.

[3]) Inaugural-Dissertation. Tübingen 1883. Ann. d. Chem. 224, 56.

getragen; es machte sich aber keine Reaktion bemerkbar. Durch Erwärmen des Gemisches auf 110° C. begann eine merkliche Gasentwicklung. Nachdem die ganze Oxalsäure eingetragen war, hörte die Entwicklung von Salzsäure auf und die Masse beruhigte sich vollständig. Nach und nach trat eine Trübung ein. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle konnte ich zwar durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als Oxalsäurephenylester charakterisieren, die Ausbeute war aber sehr unbedeutend. Eine Wiederholung des Versuches ergab keine besseren Resultate.

II. Die Reaktion mit dem Diphenylphosphorsäurechlorid war ganz erfolglos. Die Oxalsäure zersetzte sich sofort, während das Chlorid mit unverändertem Siedepunkt zurückblieb und schliesslich überdestillierte.

III. Die Versuche mit den Phosphorsäurephenylestern, die ich aus den Chloriden mit Wasser erhalten habe, führten ebenfalls nicht zum Ziele, da in der Kälte keine Umsetzung stattfand, in der Wärme aber die Oxalsäure nicht beständig genug war und sogleich in CO_2 und CO zerfiel.

Aus diesen Versuchen dürfen wir den Schluss ziehen, dass die Vermutung, es bilde sich bei der Nenckischen Reaktion zuerst ein Ester der Phosphorsäure, nicht zutrifft. Andererseits lehren die Versuche mit P_2O_5, $ZnCl_2$ und HCl, dass hier auch keine einfache Wasserentziehung anzunehmen ist.

Ob nun die Bildung der Ester so verläuft, dass sich zuerst die für sich nicht beständigen Chloride der Oxalsäure bilden:

$$2\,C_2O_2(OH)_2 + POCl_3 = 2\,C_2O_2{<}\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix} + HPO_3 + HCl,$$

$$2\,C_2O_2{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + 2\,POCl_3 = 2\,C_2O_2{<}\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,HPO_3 + 2\,HCl,$$

deren letzteres mit dem Phenol den Ester und Salzsäure liefert:

$$C_2O_2 \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5.OH \\ C_6H_5.OH \end{matrix} = C_2O_2 < \begin{matrix} O.C_6H_5 \\ O\ C_6H_5 \end{matrix} + 2\,HCl$$

bleibt eine offene Frage.

Am meisten Wahrscheinlichkeit dürfte aber die Annahme haben, dass alle drei Stoffe ziemlich gleichzeitig zur Wirkung kommen, dass das Phosphoroxychlorid der Oxalsäure die Hydroxylgruppen entzieht, das Chlor aber sogleich mit dem Hydroxylwasserstoffe des Phenols bezügl. der Säure entweicht, und so der Ester sich bildet. Diese Bildung wird wahrscheinlich in zwei Phasen verlaufen, indem zuerst der Ester der Chloroxalsäure:

$$C_2O_4H_2 + POCl_3 + C_6H_5.OH =$$
$$Cl\text{-}C_2O_2\text{-}O.C_6H_5 + PO_3H + 2\,HCl$$

und dann erst der neutrale Ester:

$$Cl\text{-}C_2O_2\text{-}O.C_6H_5 + C_6H_5.OH =$$
$$C_6H_5.O\text{-}C_2O_2\text{-}O.C_6H_5 + HCl$$

entsteht.

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Derivate des Oxalsäurephenylesters über und zwar zum

Hexabromoxalsäurephenylester.

$C_{14}H_4Br_6O_4$.

Die Bildung dieses Bromids findet durch Einwirkung von Brom im Überschusse auf den Ester statt.

In ein kleines, eine gewogene Menge Brom unter Wasser enthaltendes Kölbchen wurde unter beständigem Umrühren der Oxalsäurephenylester in kleinen Portionen eingetragen, bis die noch flüssige Lösung auf einmal erstarrte. Auf 5 Teile Brom verbrauchte ich 4 Teile des Esters. Ist das angegebene Verhältnis beobachtet worden, so bleibt kein

überschüssiges Brom zurück und das darüber stehende Wasser ist ganz schwach gefärbt. Beim Eintragen des Esters tritt eine merkliche Erwärmung ein; beeilt man sich nicht, für gute Abkühlung zu sorgen, so stellt sich eine starke Gasentwicklung ein, die die Ausbeute erheblich vermindert und selbst die Gewinnung des Bromesters ganz verhindern kann. Der Prozess verläuft hier in der Weise, dass die sich bildende Bromwasserstoffsäure auf den Ester zersetzend einwirkt, indem die Oxalsäure abgespalten und in $CO_2 + CO$ zerlegt wird, während andererseits p-Bromphenol entsteht.

Das Rohprodukt wurde mit kaltem, darauf mit warmem Wasser und schliesslich mit Alkohol gewaschen; durch das Wasser werden die Spuren von Brom, durch den Alkohol der unverbrauchte Ester und das bei der etwa stattgefundenen, teilweisen Zersetzung gebildete p-Bromphenol ausgezogen.

Der bromierte Ester wurde in Eisessig gelöst, mit Wasser gefällt und darauf aus Eisessig umkrystallisiert. Er scheidet sich in schönen, langen Nadeln vom Schmp. 141 ° C. aus.

Die Analyse ergab:

I. 0,2302 gr. Substanz gaben 0,3677 gr. AgBr.
II. 0,2310 „ „ „ 0,3695 „ „

	Berechnet für $C_{14}H_4Br_6O_4$:	Gefunden:
I.	68,435 % Br.	67,984 % Br.
II.		68,092 % Br.

Durch diese Bromierung wurden je 3 Wasserstoffatome in den Phenylgruppen durch je 3 Brom ersetzt:

$$C_{14}H_{10}O_4 + 12\,Br = C_{14}H_4Br_6O_4 + 6\,HBr.$$

Um die Stellung des Broms in den Phenolresten festzustellen, wurde der bromierte Ester mit chemisch reinem

Natronhydrat auf dem Wasserbade in einer Silberschale verseift. Das zur Anwendung kommende NaOH muss von höchster Konzentration sein, da der Ester durch das eingeführte Brom eine grosse Beständigkeit gewinnt. Selbst in diesem Falle gelingt nur bei starkem Erhitzen die Verseifung vollständig. Der aus der Lösung durch Essigsäure ausgeschiedene feste Körper wurde durch Filtration isoliert; aus dem Filtrate schied ich die Oxalsäure als oxalsauren Kalk ab. Der durch Zusatz von Essigsäure ausgefällte Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Der Schmelzpunkt 115° C. und die Form der Krystalle und sonstige Eigenschaften charakterisierten ihn als das symmetrische Tribromphenol:

$$C_6H_2Br_3 . OH = 1 : 2 : 4 : 6.$$

Es kommt also dem erhaltenen bromierten Ester die Formel des symmetrischen Tribromoxalsäurephenylesters zu.

Der bromierte Ester ist löslich in heissem Alkohol und Aether, leicht löslich in Eisessig und Schwefelkohlenstoff; durch Wasser wird er aus den Lösungen ausgeschieden. Löslich in kochendem Ammoniak, krystallisiert er beim Erkalten desselben in langen Nadeln. Durch längeres Erhitzen mit stark concentrierten Säuren tritt eine Spaltung in Oxalsäure und Tribromphenol ein.

Dinitrooxalsäurephenylester.

$$C_{14}H_8(NO_2)_2O_4.$$

Im Vacuum über H_2SO_4 getrockneter Oxalsäurephenylester wurde in stark gekühlte Salpetersäure vom sp. Gew. 1,5 in kleinen Portionen unter fortwährendem Umrühren eingetragen. Die Salpetersäure färbte sich schwach braun, und nachdem in die vierfache Menge Säure 2 gr. des Esters eingetragen waren, trübte sich das Gemisch. Nach Zusatz von

wenig HNO_3 verschwand die Trübung wieder und aus der klaren Lösung erhielt ich durch Wasserzusatz ein krystallinisches Pulver.

Da gar kein Lösungsmittel zum Umkrystallisieren des erhaltenen Produktes zu finden war, so wurde der Körper durch wiederholtes Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther von den Nebenprodukten befreit und über H_2SO_4 getrocknet. Eine andere Art der Reinigung bestand in einem wiederholten Lösen des Pulvers in concentr. HNO_3 und Ausfällen mit Wasser. Auf die eine, wie auf die andere Art erhielt ich ein ganz schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver, das bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferte:

0,205 gr. Substanz gaben 15,5cc N bei 13° C. und 738^{mm} B.

	Berechnet für $C_{14}H_8(NO_2)_2O_4$:	Gefunden:
N:	8,433 %	8,682 %

In die vorhandenen Phenolreste waren somit durch die Nitrierung in der Kälte zwei NO_2 Gruppen eingeführt worden.

Die Stellung der Nitrogruppen in den Phenylen bestimmte ich, indem ich 0,9737 gr. des Nitroesters mit reinem Natronhydrat in einem Platintiegel auf dem Wasserbade stark erhitzte. Hierbei erfolgte eine Umsetzung in Nitrophenolnatrium $C_6H_4NO_2 . OK$ und oxalsaures Natrium. Aus der verdünnten und mit etwas Essigsäure versetzten Lösung wurde die Oxalsäure mit Chlorcalcium ausgefällt und quantitativ bestimmt.

0,9737 gr. Substanz gaben 0,370 gr. CaC_2O_4

	Berechnet für $C_2H_2O_4$:	Gefunden:
	27,1 %	26,7 %

Das Filtrat wurde mit NaOH wieder alkalisch gemacht, zu Trockne eingedampft und der Rückstand mit Äther und Salzsäure ausgezogen. Nach der Verdunstung des Äthers

blieb ein schwach gefärbter Krystallbrei zurück, dessen Schmelzpunkt zwischen 109—110 ° C. lag. Die Vermutung, es könnte ein Gemenge von zwei verschiedenen Nitrophenolen sein, lag nahe, und ich unternahm daher eine Destillation mit Wasserdämpfen. Im Destillate war aber keine Phenolverbindung nachzuweisen, während der nichtflüchtige Teil mit Äther ausgezogen, lange (durch die Lupe waren kleine Säulen deutlich zu erkennen) Krystalle ergab. Durch die Krystallform und den Schmelzpunkt 112 ° C. konnten sie als p- Nitrophenol ($C_6H_4 . NO_2 . OH$; $OH : NO_2 = 1 : 4$) charakterisiert werden. Bemerkenswert ist es, dass sich hierbei keine Orthoverbindung gebildet hatte, was ganz mit den Beobachtungen von Rapp[1]) übereinstimmt.

Bei einer stärkeren Nitrierung (bei Gegenwart von H_2SO_4) trat eine Zersetzung ein; die Oxalsäure verbrannte, das Phenol aber ging in Trinitrophenol über. Ich erhielt einen sehr bitter schmeckenden Körper, der aus Alkohol umkrystallisiert, kleine Schuppen vom Schmp. 119 ° C. ergab. Ohne Zweifel war es die Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3 . OH$, die ganz rein einen Schmp. von 122 ° C. besitzt. Aus der Bildung des p- Nitrophenols beim Verseifen mit Natron folgt, dass die zwei NO_2gruppen jede in eines der Phenylradicale, und zwar in die Parastellung getreten sind.

Der nitrierte Ester ist in allen versuchten Lösungsmitteln, ausser HNO_3, unlöslich. Es gelang mir durch längeres Stehenlassen einer salpetersauren Lösung durchsichtige sechsseitige Säulen mit schiefer Endfläche zu erhalten. Der Schmp. des Nitroesters liegt bei 258 ° C. Mit Soda und Salpeter gemengt, explodiert die Verbindung heftig und zersetzt sich durch Kochen mit concentrierter Salzsäure in p-Nitrophenol und Oxalsäure:

$$C_{14}H_8(NO_2)_2O_4 + 2\,H_2O = C_2H_2O_4 + 2\,C_6H_5NO_2.OH.$$

[1]) Inaugural-Dissertation Tübingen 1883. Liebig's Ann. 224, 156.

Versuch zur Amidirung des p-Nitrooxalsäurephenylesters.

Meine Bemühungen, den p. Dinitrooxalsäurephenylester zu amidieren, waren erfolglos. Von schwachen Reduktionsmitteln bleibt die Verbindung ganz unangegriffen, bei Anwendung stärker wirkender aber erleidet dieselbe eine Zersetzung.

So suchte ich die Amidierung zu bewerkstelligen mit Zinn und Essigsäure, mit Zinn und Salzsäure, mit Zink und Essigsäure — die Verbindung blieb ungelöst und unverändert. Mit Zink und Salzsäure veränderte sich der Ester in der Kälte ebenfalls nicht, in der Wärme löste er sich zwar auf, erlitt aber durch das Kochen mit der noch vorhandenen HCl eine Zersetzung, wie es aus den Eigenschaften des Nitro-Esters zu ersehen war. Die klare Lösung wurde mit kohlensaurem Natron versetzt, und der entstandene Niederschlag von $ZnCO_3$ mit Äther wiederholt ausgezogen; nach dem Verdunsten desselben blieb ein Harz zurück. Dieses löste sich in Natronhydrat mit gelber Farbe, die durch Zusatz von Salzsäure wieder verschwand. Ein ätherischer Auszug ergab beim Verdunsten etwas Nitrophenol, während im Filtrate die Oxalsäure durch $CaCl_2$ noch nachgewiesen werden konnte.

Ueber die Darstellung der Parabansäure.

$$C_2O_2 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CO.$$

Aus Oxalsäurephenylester habe ich durch Erhitzen desselben mit einer Molekel Harnstoff Parabansäure erhalten.

Zu diesem Zwecke wurde der Oxalsäurephenylester mit Harnstoff in den der Gleichung:

$$C_2O_2 < \begin{matrix} O \cdot C_6H_5 \\ O \cdot C_6H_5 \end{matrix} + CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} =$$

$$= C_2O_2 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CO + 2\,C_6H_5.OH$$

entsprechenden Mengen, in einem Kölbchen auf 130° C. erhitzt. Die geschmolzene Masse bildete zwei ziemlich scharf von einander getrennte Schichten, von denen die obere der Ester, die untere das Carbamid war.

Es stellte sich eine merkliche Gasentwicklung ein, die mit dem Überschreiten der Temperatur immer heftiger wurde. Da das sich entwickelnde Gas durch Kalkwasser leicht als CO_2 zu identificieren war und die Ausbeute an Parabansäure gering ausfiel, so lag die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die Umsetzung nicht ganz glatt, nach den obigen Gleichungen verliefe. Die Blasen stiegen von der unteren Schicht auf und die Masse begann sich zu trüben und erstarrte allmählich zu einem festen Körper.

Dass das Produkt nicht homogen war, bestätigte sich sowohl durch das Mikroskop, als auch durch das chemische Verhalten desselben. Durch Kochen der Masse mit wenig Wasser nahm das Volumen derselben sofort bedeutend ab; ein Teil blieb aber selbst bei längerem Kochen mit viel Wasser unaufgelöst.

Die durch Filtration getrennte Flüssigkeit wurde jetzt auf etwa $^2/_3$ ihres Volumens eingeengt und einige Stunden sich selbst überlassen. Es erfolgte allmählich eine Ausscheidung von nadelförmigen, zu Sternen gruppierten Krystallen. Durch wiederholtes Lösen in Wasser wurden die Krystalle ganz rein, aber nicht ganz farblos erhalten. Über Schwefelsäure getrocknet und einer Analyse unterworfen, lieferten sie folgende Zahlen:

0,1301 gr. Substanz gaben 0,148 gr. CO_2 und 0,0235 gr. H_2O
0,1785 gr. „ „ 38,0 cc N bei 15° C. und 758 mm B.

	Berechnet für: $C_3H_2N_2O_3$:	Gefunden:
C:	31,579 %	31,025 %
H:	1,754 %	2,006 %
O:	42,106 %	42,219 %
N:	24,561 %	24,754 %

Die Übereinstimmung der gefundenen Zahlen mit den berechneten, sowie das ganze chemische Verhalten des Körpers deutete auf die Parabansäure, insbesondere:

die leichte Löslichkeit in heissem Wasser und Krystallisation aus demselben in flachen, zu Sternen gruppierten Nadeln; die Bildung von Oxalursaurem Ammoniak $CO\left\{ < \begin{matrix} NH_2.CO.OO.CH \\ NH_2 \,.\, NH_3 \end{matrix} \right\}$ beim Kochen mit Ammoniak; Spaltung durch Alkalien in Harnstoff und Oxalsäure; die Bildung des Silbersalzes mit $AgNO_3$.

Oxamid.

$$C_2O_2 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}$$

Das auf dem Filter als unlöslich zurückgebliebene Pulver wurde mehrere Male mit Wasser und Alkohol gewaschen, um die Spuren von Parabansäure, Phenol und sonstige Verunreinigungen zu entfernen. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 ergab die Analyse:

0,241 gr. Substanz lieferten 0,2381 gr. CO_2 und 0.09 gr. H_2O
0,1634 gr. „ „ 45,1^{cc} N bei 14° C. und 756^{mm} B.

	Berechnet für: $C_2H_4N_2O_2$:	Gefunden:
C:	27,272 %	26,941 %
H:	4,545 %	4,148 %
O:	36,365 %	36,697 %
N:	31,818 %	32,214 %

Auch dieser Körper war durch Analyse und chemisches Verhalten nicht schwer als Oxamid zu charakterisieren. Es

ist ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, das unter teilweiser Zersetzung sublimiert.

Die Bildung des Oxamids ist hier bloss durch die Umlagerung der Parabansäure zu erklären. Zur Unterstützung dieser Annahme sei noch erwähnt, dass mit der möglichen Vermeidung der bei der Reaktion sich merkbar machenden Gasentwicklung, eine besse Ausbeute an Parabansäure zu erzielen ist. Das Schwanken der Temperatur selbst innerhalb weniger Grade ist für den Verlauf der Reaktion von grosser Wichtigkeit.

Erhitzt man das Gemisch von Anfang an stärker, bis die Gasentwicklung nachgelassen hat, so finden wir keine Parabansäure mehr, sondern bloss Oxamid.

Durch das Erhitzen des Oxalsäurephenylesters mit Harnstoff geht eine Umlagerung vor sich, die ganz analog ist der Zersetzung der Ester durch Ammoniak unter Bildung der Amide. Der Ester bildet wahrscheinlich mit zwei Wasserstoffatomen des Harnstoffs Phenol, während das Oxalylradical, C_2O_2, an den Harnstoff tritt und mit ihm Parabansäure liefert.

Die Annahme der Bildung des Oxamids aus dem Oxalsäurephenylester mit einem Mol. Harnstoff nach der Gleichung:

$$C_2O_2 < \begin{matrix} O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \end{matrix} + CO < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} =$$

$$= C_2O_2 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + CO < \begin{matrix} O.C_6H_5 \\ O.C_6H_5 \end{matrix}$$

ist nicht zutreffend, da der Kohlensäurephenylester nicht nachzuweisen war.

Dagegen bestätigt die bei der Bildung von Oxamid entweichende CO_2, dass Wasser bei der Reaktion mitwirkte, welches sich möglicher Weise durch die Einwirkung des freigewordenen Phenols auf die Parabansäure nach der Gleichung:

$$C_2O_2 < \begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix} > CO + 2\,C_6H_5 . OH =$$

$$= C_2O_2 < \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix} + O < \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

bildete. Da aber das Phenyloxyd, welches sich nach der Gleichung bilden müsste, nicht entstand, so kann das Wasser nur aus der Feuchtigkeit der Luft herrühren. Um dies zu konstatieren wurde Oxalsäurephenylester, Harnstoff und wenig Wasser unter den oben angegebenen Verhältnissen $1^1/_2$ Stunden auf 130° C. erhitzt. Hierbei ist die Bildung des Oxamids fast quantitativ, wodurch auch ein Beweis für die Richtigkeit der obigen Ansicht geliefert sein dürfte.

Bernsteinsäurephenylester. [1])

$C_{16}H_{14}O_4$.

Wie ich schon erwähnte, ist es bei der Esterificirung dieser Säure ganz gleich, ob man die Methode A. oder B. anwendet. Bei einem angestellten Versuche erhielt ich in beiden Fällen dieselbe Ausbeute.

Durch Einwirkung von $POCl_3$ auf ein Gemisch von Phenol und Bernsteinsäure, die bei 100° C. getrocknet war, traten nach der bekannten Gleichung zwei Phenylreste an dieselbe heran und ergaben den Ester, während zugleich Salzsäure und HPO_3 gebildet wurden. Zur Ausführung brachte ich die der Gleichung entsprechenden 80 gr. Phenol und 50 gr. Bernsteinsäure in ein Kölbchen und erhitzte, bis die Säure ganz gelöst war, welches bei 150° C. stattfand. Das in kleinen Portionen zugesetzte $POCl_3$ bewirkte sofort eine ziemlich heftige Reaktion, bei der Salzsäure entwich. Die Temperatur fiel auf 140° C. und blieb konstant, bis nach Zusatz von $POCl_3$ keine Gasentwicklung mehr bemerk-

[1]) Weselsky erhielt den Ester durch Erhitzen von Succinylchlorid mit Phenolnatrium. Ber. d. d. chem. Ges. 2. Seite 519.

bar war. Die syrupähnliche Masse wurde von der am Boden sitzenden Metaphosphorsäure nach Möglichkeit vollständig abgegossen. Nach kurzer Zeit erstarrte die erstere zu einem festen Krystallbrei, der durch Umrühren mit Wasser und einer Sodalösung von der HPO_3 und der unverbrauchten Bernsteinsäure befreit wurde. Zur Reinigung fällte ich den Ester aus kochendem Eisessig einige Male mit Wasser und krystallisirte ihn aus Benzol um. Die hierdurch erhaltenen Nadeln vom Schmp. 118° C. wurden über H_2SO_4 getrocknet und einer Analyse unterworfen.

I. 0,2366 gr. Substanz gaben 0,6149 gr. CO_2 u. 0,1181 gr. H_2O.
II. 0,3721 gr. „ „ 0,9658 gr. CO_2 u. 0,1815 gr. H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{16}H_{14}O_4$:	I.	II.
C:	71,112 %	70,872 %	70,753 %
H:	5,181 %	5,545 %	5,419 %
O:	23,707 %	23,583 %	23,828 %

Der Bernsteinsäurephenylester ist unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in heissem Benzol. Beim Kochen mit konzentrierten Säuren sowie mit Alkalien löst sich der Ester unter Zersetzung in Phenol und Bernsteinsäure auf.

Zur quantitativen Bestimmung der Zersetzungsprodukte und zwar hier des Phenols[1]), kochte ich eine gewogene Menge des Esters mit Natronlauge in einer Silberschale bis zur gänzlichen Auflösung. Das regenerierte Phenol wurde durch Titration nach K. Seubert[2]) als Tribromphenol abgeschieden. Die klare Lösung des verseiften Esters wurde mit destilliertem Wasser auf 250cc verdünnt und zu einer bestimmten Lösung von Bromkalium und bromsaurem Kalium bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure zutitrirt.

[1]) Beim Oxalsäurephenylester wurde die Säure bestimmt.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 1881. Seite 1581.

100cc der Seubert'schen Lösung entsprechen 0,047 gr. Phenol.

Vom Ester kamen zur Verseifung 1,023 gr.

Die I. Titration ergab:	17,9cc	= 64,1 %	Phenol.
„ II. „ „	18,0cc	= 63,8 %	„
„ III. „ „	17,9cc	= 64,1 %	„
Mittel =		64,0 %	„
Berechnet =		69,6 %	„
Differenz =		5,6 %	„

Das Nichtübereinstimmen der gefundenen Zahlen mit den berechneten lag wohl darin, dass beim Verseifen des Esters auf freiem Feuer ein Teil des Phenolnatriums zersetzt wurde und das freie Phenol von den entweichenden Wasserdämpfen mitgerissen worden war. Ich unternahm daher einen zweiten Versuch, wobei ich die Verseifung in einem Kölbchen mit Rückflusskühler ausführte.

Vom Ester kamen zur Verseifung 0,9201 gr.

Die I. Titration ergab:	18,5cc	= 69,4 %	Phenol.
„ II. „ „	18,6cc	= 68,6 %	„
„ III. „ „	18,4cc	= 69,6 %	„
Mittel		69,2 %	„

Also nur 0,4 % Phenol zu wenig.

Durch Zufall blieb ein Teil des Esters längere Zeit im Trockenschranke bei gelinder Wärme stehen; ich bemerkte dann an den Wänden der Schale kleine schneeweisse Nadeln. Die Annahme, man könnte den Ester einer Sublimation unterwerfen, bestätigte sich aber nicht, denn beim Erhitzen an der Luft schmolz er zwar glatt, färbte sich aber unter teilweiser Zersetzung. Bei 331° C. destillierte ein Teil über, wobei die Masse braune Dämpfe entwickelte und schliesslich ganz verharzte. Im Vacuum dagegen war der Ester leicht flüchtig und destillierte ohne jede Zersetzung

bei 231° C. über; in der Vorlage bildeten sich farblose und zum Teil weisse Tafeln. Eigentümlich ist es, dass das einmal im Vacuum destillierte Produkt bei Wiederholung des Experimentes um 10° C. höher, also konstant bei 241° C. überging, obwohl in beiden Fällen das Vacuum durch dieselbe, äusserst gut fungierende Luftpumpe hergestellt wurde.

Bernsteinsäuredibromphenylester.

$C_{14}H_{12}Br_2O_4$.

Diese Verbindung wird durch Eintragen von 5 Teilen trocknen Bernsteinsäurephenylesters in 2 Teile Brom unter Wasser erhalten. Die Masse erstarrte zu einem krystallinischen Brei, der durch Auswaschen mit Wasser von dem überschüssigen Brom befreit wurde. Da das Bromprodukt sich auf einmal ausschied, war eine Verunreinigung durch den Ester nicht zu vermeiden. Die Trennung liess sich indessen leicht durch wiederholtes Auswaschen mit warmem Wasser bewerkstelligen. Um auch die letzten Spuren des Esters zu entfernen, wurde das Bromprodukt mit Benzol, in dem der Ester leicht löslich ist, so lange ausgezogen, bis er eine gleichmässig dunkle Farbe angenommen hatte.

Bei der Bromierung, die in einem Kölbchen vorgenommen wurde, trat eine Erwärmung ein; verhindert man dieselbe nicht durch starke Abkühlung, so scheiden sich keine Krystalle ab. Beim Eindampfen bleibt dann ein schmieriges Öl zurück.

Die erhaltenen Rohkrystalle wurden durch wiederholtes Auflösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt. Zum Schluss aus Eisessig umkrystallisiert, schieden sie sich in rhombischen, farblosen harten Blättchen vom Schmp. 108° C. ab. Eine Brombestimmung ergab folgende Zahlen:

0,277 gr. Substanz gaben 0,2532 gr. AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_{12}Br_2O_4$:		Gefunden:
Br:	39,21 %	38,81 %

Die Einwirkung der Salpetersäure bei der Brombestimmung nach Carius war eine sehr heftige; schon in der Kälte begann eine starke Gasentwicklung, wobei der bromierte Ester zum Teil zerstört wurde. Nachdem ich durch Abschmelzen der Capillare die in der Kälte gebildeten Gase entfernt hatte, erhitzte ich die Röhre noch 18 Stunden auf 200° C., um die Oxydation zu Ende zu führen.

Es wurden durch die Bromierung, wie die Bestimmung zeigt, zwei Wasserstoffatome durch Brom ersetzt. Die Verseifung nahm ich unter Beachtung der schon erwähnten Vorsichtsmassregeln vor.

Nach dem Erkalten der Lösung schied sich ein faseriger Körper in unbedeutender Menge aus. Die Lösung wurde etwas eingedampft und mit Äther bei Gegenwart von konzentrierter Salzsäure ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers schieden sich kleine Krystalle ab, welche durch den Schmp. 60 –61° C., durch Krystallform (Nadeln) und Eigenschaften als Parabromphenol charakterisiert werden konnten.

Der p- Bernsteinsäurephenylester ($C_{16}H_{12}Br_2O_4$ = Br : 4) ist leicht löslich in Eisessig, heissem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff; unlöslich in Wasser, wird er durch letzteres aus seinen Lösungen abgeschieden. Gegen verdünnte Säuren unempfindlich, erleidet der bromierte Ester durch concentrierte sofort eine Zersetzung.

Bernsteinsäuredinitrophenylester.

$C_{16}H_{12}N_2O_4$.

Zur Darstellung desselben wurde wie bei dem Oxalsäurephenylester der gewöhnliche Nitrierungsweg eingeschlagen.

In ein Kölbchen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 wurde unter starker Abkühlung der pulverisierte Bernsteinsäurephenylester in kleinen Portionen eingetragen. Der Ester ging sofort in Lösung, welche nach und nach eine dunkle Färbung annahm, ohne dass eine Sättigung bis zur Ausscheidung von Krystallen erreicht werden konnte. Auf 25 gr. Salpetersäure verbrauchte ich etwa 30 gr. Ester. Das weitere Eintragen war nutzlos, denn der Ester löste sich nicht mehr auf. Die Säure änderte merklich ihren Aggregatzustand — sie wurde dickflüssig. Bei einer ungenügenden Abkühlung trat beim Nitrieren eine starke Gasentwicklung ein, die, wie der Versuch zeigte, von grossem Nachteile für die Ausbeute war.

In Wasser gegossen, erstarrte das ölige Produkt nach kurzer Zeit zu einem festen Kuchen, der in allen versuchten Lösungsmitteln unlöslich war und daher nur durch Auswaschen mit Alkohol und Äther von den Verunreinigungen befreit werden konnte. Jetzt erst löste sich das zurückgebliebene Pulver, wenn auch sehr schwer, in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Benzol, bei dessen Erkalten sich kleine undurchsichtige Nadeln ausschieden. Letztere schmolzen unter teilweiser Zersetzung bei 178° C. und lieferten bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen:

0,4188 gr. Substanz gaben 14^{cc} N bei 10° C. und 739^{mm} B.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_4$:	Gefunden:
N:	7,77 %	7,78 %

Durch diese Nitrierung wurden also zwei Wasserstoffatome durch NO_2 Gruppen ersetzt.

Um die Stellung der zwei eingeführten Nitrogruppen im Phenol zu konstatieren, wurde der Nitroester mit NaOH auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei erfolgte die gleiche Umsetzung in Nitrophenolkalium $C_6H_4NO_2.OK$, welches sich

beim Erkalten der Lösung in langen gelbgefärbten Nadeln ausschied. Eine Destillation mit Wasserdämpfen des mit Salzsäure versetzten Produktes ergab im Destillate keinerlei Verbindungen, woraus ich schliessen musste, dass auch hier kein o-Nitrophenol zugegen war.

Der wieder alkalisch gemachte und zur Trockne eingedampfte Kolbeninhalt gab, mit Äther und konzentrierter Salzsäure ausgezogen, beim Verdunsten des Äthers lange, schwachgefärbte Nadeln von p- Nitrophenol vom Schmp. 114° C. Also auch hier wurde die von der gewöhnlichen Regel abweichende Beobachtung gemacht, dass bei der Darstellung der Derivate der Ester der Dicarbonsäuren die allein bevorzugte Stellung die Parastellung ist.

Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zerfiel der nitrierte Ester nach der Gleichung:

$$[C_6H_4NO_2]_2 . C_4H_4O_4 + 2H_2O = 2\ C_6H_4NO_2 . OH + C_4H_6O_4.$$

Durch konzentrierte Salpetersäure bei Gegenwart von Schwefelsäure setzte sich der Ester in Pikrinsäure um, welch' letztere durch Krystallform und Schmp. 120° C. zu erkennen war.

Der p-Nitrobernsteinsäurephenylester ist löslich in Benzol, unlöslich in Chloroform, Äther und Wasser.

Mit Soda und Salpeter gemengt explodiert er beim Erwärmen ebenfalls sehr heftig.

Nach der Ermittelung der Stellung der Nitrogruppen ist dem Ester die Formel $(NO_2\text{-}C_6H_4\text{-}O)_2 . C_4H_4O_4$; O : N = 1 : 4 zuzuschreiben.

Ueber Amidobernsteinsäurephenylester.

Auch hier waren die wiederholten Versuche, das erhaltene Nitroprodukt in die entsprechende Base überzuführen, ohne Erfolg. Der Prozess verlief ebenso wie beim Amidieren des p- Dinitrooxalsäurephenylesters. Durch längeres Kochen

mit Zn und Salzsäure ging der Ester in Lösung, wobei eine Zersetzung nach der oben gegebenen Gleichung stattfand. Der durch kohlensaures Natron erzeugte Niederschlag wurde mehrfach mit Äther ausgezogen; beim Verdunsten des letzteren schied sich etwas Nitrophenol ab. —

Malonsäurephenylester.

$$\begin{matrix} COO \,.\, C_6H_5 \\ CH_2 \\ COO \,.\, C_6H_5. \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Esters schlug ich den oben mit A bezeichneten Weg ein, bekam aber keine günstigen Resultate. Die anfangs helle Lösung von Malonsäure und Phenol färbte sich während der Zugabe des Phosphoroxychlorids dunkel, schäumte heftig auf und wurde schliesslich, ohne dass die Temperatur von 120° C. überschritten wurde, vollständig schwarz. Da auch nach längerer Zeit keine Erstarrung oder gar Krystallisation erfolgte, goss ich das Produkt in Wasser; es setzte sich sogleich das dunkle Phenol ab, während die Malonsäure verschwunden war.

Der zweite Versuch, durch Eintragen der Malonsäure in ein Gemisch von Phenol und Phosphoroxychlorid den Ester darzustellen, war von bestem Erfolge begleitet.

Die der Gleichung entsprechenden Mengen von 18,0 gr. Phenol und 14,5 gr. $POCl_3$ wurden auf 80° C. erhitzt und die berechnete Malonsäure in ganz kleinen Portionen in das Gemisch eingetragen. Die allmählich steigende Temperatur suchte ich durch zweckmässiges Erhitzen nicht über 95° C. gehen zu lassen. Bei jedem Eintragen der Säure machte sich ein Aufschäumen bemerkbar. Nach und nach trat eine rote Färbung ein und das Produkt wurde dickflüssig. Nach kurzem Erhitzen setzte sich die Metaphosphorsäure am Bo-

den ab, und die charakteristische Grenze zwischen der genannten Säure und dem Ester kam zum Vorschein. Einige Tropfen in Wasser gegossen, erstarrten nach kurzer Zeit krystallinisch. Um die Trennung des Esters von der Säure nach Möglichkeit vollständig zu bewirken, stellte ich das Produkt einige Stunden in Eis, wodurch der Ester eine hellere Farbe annahm und über der Säure zu einem festen Kuchen erstarrte, der dann von der öligen Schicht einfach mechanisch abgehoben wurde.

Zur Reinigung wurde der Ester mit Wasser gewaschen (Befreiung von der beigemengten Metaphosphorsäure), in Alkohol gelöst und mit Wasser ausgefällt. Sowie die Verbindung ganz farblos geworden war, krystallisierte ich sie aus Alkohol um, und erhielt lange weisse Nadeln, die im Vacuum getrocknet, einer Analyse unterworfen wurden:

0,3083 gr. Substanz gaben 0,8012 gr. CO_2 u. 0,1330 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{15}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C:	70,412 %	70,835 %
H:	4,687 %	4,77 %
O:	25,101 %	24,394 %

Zur Verseifung wurde der Ester mit NaOH in einem Porzellanschälchen gekocht (die Verseifung ging leicht vor sich) und aus der erkalteten Lösung das Phenol, als Tribromphenol abgeschieden[1]).

Der Ester ist löslich in Äther, Eisessig und Benzol; leicht löslich in absolutem Alkohol. Er besitzt einen Schmelzpunkt von 47,5° C., also, der Theorie ziemlich entsprechend, etwa 70° C. unter dem Schmp. der Malonsäure. Ich möchte noch erwähnen, dass der Malonsäurephenylester im höchsten Grade die bekannte Überschmelzungseigenschaft zeigt; einmal geschmolzen bleibt er bei gewöhnlicher Tem-

[1]) Siehe Bernsteinsäurephenylester Seite 34.

peratur flüssig und ganz farblos, und erst ein hineingeworfener Krystall macht die Masse sofort erstarren.

Malonsäuredibromphenylester.

$C_{15}H_{10}Br_2O_4$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung muss die Abkühlung stärker sein, als bei der Bromierung der anderen Ester, denn es tritt leicht eine bedeutende Erwärmung ein, die eine grosse Verminderung der Ausbeute verursacht.

Trägt man den pulverisierten Malonsäurephenylester in Brom unter Wasser ein, so erstarrt die Masse, sobald das Verhältnis von 4 Brom zu 2 Malonsäurephenylester erreicht ist, plötzlich zu einem festen krystallinischen Brei. Das darüber stehende Wasser war nur schwach gefärbt, während die Krystalle einen goldnen Metallglanz zeigten. Durch wiederholtes decantieren mit Wasser, so lange, bis letzteres ganz klar abläuft, wurden alle Spuren von Brom, und durch Waschen mit Alkohol der unverbrauchte Malonsäurephenylester ausgezogen. Die etwas heller gewordenen und nicht mehr zusammenhaftenden Krystalle wurden nun aus Benzol umkrystallisiert, bei dessen langsamem Erkalten sie sich in weissen Schuppen und prismatischen Stäbchen vom Schmp. 119° C. wieder ausschieden. — Über Schwefelsäure getrocknet und einer Brombestimmung unterworfen, ergab das erhaltene Bromprodukt folgende Zahlen:

0,3050 gr. Substanz gaben 0,2768 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}Br_2O_4$:	Gefunden:
Br:	38,588 %	38,36 %

Zwei Wasserstoffatome wurden also durch zwei Brom ersetzt.

Um die Stellung des Broms zu erfahren, unternahm ich eine Verseifung mit NaOH und zerlegte die bis zur

Ausscheidung eingedampfte, alkalische Lösung mit Salzsäure. Da die Malonsäure in Äther ebenfalls löslich ist, so konnte ich das abgeschiedene Bromphenol nicht sofort mit Äther ausziehen; ich entfernte deshalb die Säure erst durch wiederholtes Waschen mit Wasser und löste das zurückgebliebene bromierte Phenol in Äther, aus welchem es sich in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkte 62° C. ausschied und dadurch sich leicht als p- Bromphenol charakterisieren liess.

Der bromierte Malonsäurephenylester $C_{15}H_{10}Br_2O_4$ wird durch andauerndes Kochen mit concentrierten Säuren in p-Bromphenol und Malonsäure zerlegt:

$$C_{15}H_{10}Br_2O_4 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_4Br\,.\,OH + C_3H_4O_4.$$

Der Ester is leicht löslich in Benzol, schwierig in Alkohol und wird aus letzterem, wie aus einer Eisessiglösung durch Wasserzusatz wieder abgeschieden.

Malonsäuredinitrophenylester.

$C_{15}H_{10}N_2O_8$.

Die Leichtigkeit, mit der sich der Malonsäurephenylester durch concentrierte Säuren verseifen liess, musste die Befürchtung erwecken, dass sich von demselben ein Nitroderivat überhaupt nicht oder nur mit Schwierigkeiten darstellen lassen würde. Ich unternahm daher die Nitrierung bei sehr niedriger Temperatur (— 16 bis — 18° C.) und gelangte auch auf solche Weise zur gewünschten Verbindung.

In 8 gr. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 wurden 2 gr. getrockneten Esters in ganz kleinen Portionen eingetragen. Die Substanz löste sich sofort in der Säure auf, ohne dass die geringste Zersetzung zu bemerken war.

Das Nitrierungsprodukt wurde in Wasser gegossen und der dadurch entstandene voluminöse, ganz weisse Niederschlag abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis

das Filtrat nicht mehr sauer reagierte. Um die Verbindung vollkommen rein zu erhalten, entfernte ich, da dieselbe in allen versuchten Lösungsmitteln unlöslich war, die anhaftenden Verunreinigungen durch Behandeln des Niederschlags mit Alkohol und Äther. Den so erhaltenen Körper trocknete ich im Vacuum über Schwefelsäure. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,242 gr. Substanz gaben 18.5^{cc} N bei 15° C. und 723^{mm} B.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_4$:	Gefunden:
N:	8,092 %	8,124 %

Durch diese Nitrierung wurden zwei Wasserstoffatome der Phenyle durch zwei Nitrogruppen ersetzt.

Zur Stellungsbestimmung nahm ich die schon wiederholt ausgeführte Verseifung mit NaOH vor. Die angesäuerte Lösung ergab bei der Destillation mit Wasserdämpfen in unbedeutender Menge Orthonitrophenol, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 44° C. zeigte. Den Rückstand im Destillationskölbchen machte ich wieder alkalisch (mit NaOH), dampfte ihn ein und zog ihn dann unter Zusatz von Salzsäure mit Äther aus.

Die nur wenig gefärbte ätherische Lösung schied beim Verdunsten lange Nadeln vom Schmelzpunkte 104—106° C. aus. Durch Auswaschen mit viel Wasser, in welchem die beigemengte Malonsäure aufgelöst wurde, und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich nun Nadeln des p- Nitrophenols vom Schmp. 114° C.

Es ist interessant, dass nur der Nitromalonsäurephenylester aus einem Gemenge von Ortho und Para besteht, während die Nitroderivate der andern Ester ausschliesslich Paraverbindungen waren.

In seinem Verhalten gleicht der nitrierte Malonsäurephenylester ganz den anderen Nitroverbindungen. Er ist ebenfalls unlöslich in den versuchten Lösungsmitteln und

zerfällt bei einer stärkeren Nitrierung in Pikrinsäure und Malonsäure, eventuell in die Zersetzungsprodukte derselben. Der nitrierte Ester schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 190° C. und explodiert, mit Soda und Salpeter gemengt, beim Erhitzen ziemlich heftig. Durch längeres Kochen mit concentrierter Salzsäure erfolgt eine Spaltung in Nitrophenol und Malonsäure:

$$\begin{matrix} COO\,.\,C_6H_4NO_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO\,.\,C_6H_4NO_2. \end{matrix} \quad + 2\,H_2O = C_3H_4O_4 + 2\,C_6H_4NO_2.OH\,.$$

Fumarsäurephenylester.

$C_{16}H_{12}O_4$.

Die vorher beschriebenen Versuche haben gezeigt, dass die gesättigten Dicarbonsäuren sich sehr leicht esterificieren lassen. Es kam mir nun darauf an, zu constatieren, ob die ungesättigten Dicarbonsäuren bei geeigneter Behandlung sich ebenso reaktionsfähig erweisen würden. Zu diesem Zwecke stellte ich den Versuch mit der Fumarsäure an.

Die Befürchtung lag nahe, dass unter Auflösung der doppelten Bindung eine gänzliche Spaltung oder Umlagerung der Molekel stattfinden würde.

Es ist nun beachtenswert, dass diese Voraussetzung durchaus nicht zutrifft; der einzige Unterschied bei der Reaktion besteht nur darin, dass dieselbe nicht so glatt verläuft, immerhin aber noch eine lohnende Ausbeute liefert.

Die Methode des Eintragens des $POCl_3$ in ein Gemisch von Phenol und Säure ist hier allerdings nicht zu verwenden, weil die nicht zu vermeidende Überhitzung sofort eine Zersetzung verursacht; einen um so grösseren Erfolg erreicht man dagegen mit Methode B., durch Eintragen der Säure in das Gemisch von Phenol und Phosphoroxychlorid. Zur Darstellung des Esters wurden die nach der Formel erfor-

derlichen 16,2 gr. Phenol und 14 gr. $POCl_3$ zusammengeschmolzen, und in das Gemisch 10 gr. trockne Fumarsäure in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion begann erst bei der konstanten Temperatur von 115° C. in Form einer immer steigenden Gasentwicklung, die nach kurzer Dauer wieder schwächer wurde. Schon ganz zu Anfang färbte sich die Lösung grün und wurde zuletzt so dunkel, dass die Grenzfläche zwischen den beiden Reaktionsprodukten nicht wahrzunehmen und daher eine mechanische Trennung des Esters von der Metaphosphorsäure unmöglich war. Ich goss den Kolbeninhalt deshalb in eine Porzellanschale, in welcher er sogleich zu einem festen Kuchen erstarrte. Durch Auswaschen mit Alkohol und Wasser wurden die färbenden Bestandteile (vielleicht HPO_3) extrahiert und es blieb ein schon hellerer Brei von Krystallen zurück. Durch wiederholtes Auslaugen der Substanz mit Alkohol und Umkrystallisieren aus Benzol, schieden sich kleine, farblose, wohlausgebildete Prismen ab, die getrocknet, einer Analyse unterworfen wurden:

0,2502 gr. Substanz gaben 0,6598 gr. CO_2 und 0,1103 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C:	71,641 %	71,913 %
H:	4,477 %	4,897 %
O:	23,882 %	23,19 %

Das nicht genaue Übereinstimmen der gefundenen Zahlen mit den berechneten konnte nur von der Unreinheit der Substanz herrühren.

Dass nicht anhaftende Fumarsäure die Ursache der Abweichung sein konnte, ging schon daraus hervor, dass letztere nur 40,7 % Kohlenstoff enthält.

Der erhaltene Körper schmolz glatt bei 169° C. und zeigte wie der Malonsäurephenylester die Erscheinung der Überschmelzung.

Eine Verseifung liess sich nicht quantitativ ausführen, denn bei der Destillation mit Wasserdämpfen blieb von den kleinen Mengen von Substanz, mit welchen ich zu operieren hatte, noch immer verhältnismässig viel Phenol in der Lösung; eine Titration nach Seubert ergab nur 87 % der verlangten Menge.

Eine direkte Bestimmung in der verseiften Lösung war noch weniger zutreffend, da die anwesende Fumarsäure Brom absorbierte (Dibrombernsteinsäure) und dadurch viel zu viel Phenol gefunden worden war.

Der Fumarsäurephenylester $C_{16}H_{12}O_4$ ist unlöslich in Alkohol und Äther; es ist deshalb seine Trennung von beigemengtem Phenol und Fumarsäure leicht auszuführen. Er ist löslich in Benzol, aus dem er sich in kleinen weissen Krystallen ausscheidet, die bei ganz vorsichtigem Erhitzen zum Teil sublimieren.

Das Verhalten des Körpers, das sehr von dem der Fumarsäure abwich, ebenso wie die Analyse liessen jedoch keinen Zweifel, dass es der gesuchte Ester war, und ich schritt daher zur Darstellung seiner Derivate.

p- Dinitrofumarsäurephenylester

$C_{16}H_{10}(NO_2)_2O_4$

wird erhalten durch Eintragen kleiner Mengen des getrockneten Esters in die vierfache, sehr stark gekühlte Menge Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,5. Der Ester tritt nicht sofort in Lösung, wie es z. B. bei dem Malonsäurephenylester der Fall war, sondern erst nach und nach. Bei der letzten Portion stellt sich eine schwache Trübung ein. Da aber selbst bei längerem Stehen keine Ausscheidung von Krystallen erfolgt, so kann dieselbe nur von dem unverbrauchten Ester herrühren; nach der Zugabe von etwas (wenig) Salpetersäure wird die Lösung wieder klar und

scheidet beim Vermengen mit Wasser einen voluminösen Niederschlag ab. Ein wiederholtes Auswaschen mit kaltem Benzol verursacht zwar einen unbedeutenden Substanzverlust, ermöglicht aber das Auslaugen des Esters, der sich nur in Benzol löst.

Aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol in gleichen Teilen umkrystallisiert, erhält man das Nitroprodukt als ein weisses, feines Pulver, das, gut getrocknet, einer Analyse unterworfen wurde:

0,1982 gr. Substanz gaben 14,8^{cc} N bei 10^{0} C. u. 732,5^{mm} B.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_8$:	Gefunden:
N:	8,29 %	8,612 %

Die Stellung der beiden eingeführten Nitrogruppen wurde durch Verseifen des nitrierten Esters mit NaOH festgestellt. Beim Destillieren der sauer gemachten Lösung mit Wasserdämpfen ging nichts über, und ein ätherischer Auszug zeigte beim Verdunsten keine Spur von o- Nitrophenol. Der Rückstand wurde wieder alkalisch gemacht, fast zu Trockne eingedampft und bei Gegenwart von concentrierter Salzsäure ebenfalls mit Äther ausgezogen. Es schieden sich bald Krystalle vom Schmelzpunkte 114^{0} C. in kleinen Nadeln ab.

Also auch hier verlief die Nitrierung, wie früher, indem die NO_2 Gruppen einzig und allein in die Parastellung gingen.

In seinen Eigenschaften machte der Fumarsäureparadinitrophenylester insofern eine Ausnahme von den nitrierten Estern der gesättigten Säuren, dass er sich in einem Gemisch von Benzol und Chloroform beim Kochen nach und nach auflöste. Meine Bemühungen, die Verbindung krystallinisch zu erhalten, waren jedoch gänzlich erfolglos. Es schied sich immer ein weisses Pulver aus, welches selbst unter dem Mikroskope keine krystallinische Struktur zeigte.

Mit concentrierter HCl gekocht, zerfiel sie leichter wie die andern Nitroprodukte in Nitrophenol und Fumarsäure nach der Gleichung:

$$C_{16}H_{10}N_2O_8 + 2\,H_2o = 2\,C_6H_4NO_2.OH + C_4H_4O_4.$$

Beim Erhitzen verpufft der Nitroester, mit Soda und Salpeter erhitzt explodiert er heftig. Sein Schmelzpunkt ist 205° C.

Fumarsäuredibromphenylester.

$C_{16}H_{10}Br_2O_4$

wird ohne Schwierigkeiten durch Eintragen des Esters in Brom unter Wasser erhalten.

Die Reaktion ging energisch vor sich; das Gemisch erwärmte sich stark, indem zugleich eine Gasentwicklung eintrat, die nur durch gutes Kühlen zu verhindern war. Nach der Zugabe der letzten Portion Fumarsäurephenylester erstarrte die Masse zu einem festen Körper von metallischem Glanze. Durch Reinigung und mehrfaches Krystallisieren aus Alkohol erhielt ich das bromierte Produkt in langen, schwach gelb gefärbten harten Nadeln und dem Schmelzpunkt 160° C.

Eine Brombestimmung ergab:

0,1642 gr. Substanz gaben 0,1383 gr. AgBr.

	Berechnet für $C_{16}H_{10}Br_2O_4$:	Gefunden:
Br:	35,499 %	35,211 %

Da durch diese Bromierung nur zwei Bromatome eingeführt worden waren, so konnte eine gleichzeitige Addition und Substitution von Brom, wie dies vielleicht zu erwarten war, nicht stattgefunden haben, sondern nur eins von Beiden. Eine Verseifung mit Natronlauge konnte also entweder nur Fumarsäure und Bromphenol oder Dibrombernsteinsäure und Phenol, welch' letzteres mit Wasserdämpfen übergehen musste, ergeben. Die alkalische, wieder sauer gemachte

Lösung lieferte aber bei der Destillation kein Phenol. Es hatte sich also bei der Bromierung nicht der Brombernsteinsäurephenylester, sondern Fumarsäuredibromphenylester gebildet. Es blieb mir nun noch übrig die Stellung des Broms in den beiden Phenolresten nachzuweisen. Dazu wurde der wieder alkalisch gemachte und eingedampfte Rückstand mit Salzsäure versetzt und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers schieden sich lange Nadeln des p- Bromphenols vom Schmelzpunkte 62° C. aus.

Der bromierte Ester ist sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig; unlöslich in Wasser, wird er durch dasselbe aus seinen Lösungen als voluminöser Niederschlag abgeschieden.

Aus dem Gesagten ist zu ersehen, dass dem bromierten Ester die Formel des Fumarsäureparadibromphenylester:

$$\begin{array}{l} COO \cdot C_6H_4Br(1 \cdot 4) \\ | \\ CH \\ | \\ CH \\ | \\ COO \cdot C_6H_4Br(1 \cdot 4) \end{array}$$

zukommt.

Ehe ich zur Beschreibung der Kresylester der in Arbeit genommenen Säuren übergehe, sei es mir gestattet, die Resultate einiger misslungenen Versuche anzugeben.

Ueber die Chlorderivate der Ester.

Nach Analogie der dargestellten Brom- und Nitroderivate glaubte ich annehmen zu können, dass die Chlorierung der Ester ebenfalls glatt verlaufen würde.

Die Ester[1]) wurden in Eisessig teils gelöst, teils suspendiert, und der Wirkung eines trocknen Chlorstroms aus-

[1]) Die Chlorierungsversuche wurden mit den Oxalsäure- und Bernsteinsäurephenylester vorgenommen

gesetzt. Es trat sofort eine Erwärmung ein, infolge deren die Phenylester sich vollständig auflösten. In Wasser gegossen schieden sie sich jedoch sogleich wieder aus, ohne auch nur Spuren einer Umsetzung zu zeigen. Infolge dessen nahm ich die Chlorierung in einer alkoholischen Lösung vor, obwohl dieser Weg mancherlei Nebenreactionen möglich machte. Die nach der Chlorierung in Wasser gegossene Masse setzte sich als Öl ab, welches nach längerem Stehen feine, dünne Nadeln absonderte. Letztere wurden durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich waren[1]), gereinigt und besassen einen Schmelzpunkt von 66° C. Dieser, die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, so wie das ganze chemische Verhalten zeigten, dass das erhaltene Produkt Trichlorphenol ($C_6H_2Cl_3.OH$) war.

Bei dem Oxalsäurephenylester war die Oxalsäure weder in den Laugen, noch nach dem Verseifen der Substanz nachzuweisen; es hatte also eine vollständige Zersetzung des Esters stattgefunden. Der Bernsteinsäurephenylester wurde dagegen in der alkoholischen Lösung nur zum Teil unter Bildung von Trichlorphenol angegriffen, wie durch Schmelzpunkt, Wägung und Verseifung konstatiert wurde.

Versuche zur synthetischen Darstellung der nitrirten Ester.

I. O-Nitrophenol.

In geschmolzenes o- Nitrophenol wurde nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4NO_2\,.\,OH + C_2H_2O_4 + 2\,POCl_3$$

bei 100° C. einige Zeit getrocknete, krystallisierte Oxalsäure eingetragen und zur klaren Lösung Phosphoroxychlorid in

[1]) Wie wir gesehen haben, waren sämmtliche Derivate der Ester in Alkohol mehr oder weniger löslich.

kleinen Portionen zugegeben. Die Reaktion trat sofort ein und verlief unter fortwährender Gasentwicklung. Sich selbst überlassen oder in Wasser gegossen, erstarrte das bräunlichgefärbte Öl sogleich zu gelbgefärbten Nadeln, die bei weiterer Untersuchung alle Eigenschaften des unzersetzten Nitrophenols zeigten und mit NaOH rötliche Krystalle von Nitrophenolnatrium lieferten. Die Oxalsäure war nicht nachzuweisen. Ich unternahm einen zweiten Versuch nach Methode B. und leitete die entweichenden Gase in Kalklösung, in welcher bald ein weisser Niederschlag von $CaCO_3$ entstand; die Oxalsäure war also zu CO_2 verbrannt.

Die Versuche mit der Bernsteinsäure ergaben dasselbe Resultat, nur blieb die Bernsteinsäure als solche zurück, da sie konstanter als Oxalsäure ist.

II. p- Nitrophenol.

Die Versuche mit dem p- Nitrophenol ergaben bessere Resultate und ich erhielt von zwei Säuren die entsprechenden Nitroester.

1) Malonsäuredinitrophenylester.

Die der Gleichung entsprechenden Mengen von 2 Mol. p- Nitrophenol mit 2 Mol. Phosphoroxychlorid wurden auf 110° C. erhitzt und in die Lösung die erforderliche Malonsäure in kleinen Portionen eingetragen. Die lebhafte Salzsäureentwicklung hörte plötzlich auf, wobei sich die Masse trübte und nach kurzer Zeit bei derselben Temperatur erstarrte. Diese Erscheinung war zu erwarten, da das gebildete Nitroprodukt einen viel höheren Schmelzpunkt besitzt und sich daher im Momente der Entstehung aus der etwas gefärbten, klaren Lösung ausscheiden musste Durch wiederholtes Auswaschen mit Alkohol, Wasser und Eisessig wurden die Verunreinigungen ausgezogen und das nitrierte Produkt als weisses Pulver vom Schmp. 195° C. erhalten. Da der Schmelzpunkt von dem des direkt nitrierten Dinitromalon-

säurephenylesters um 2,5° C. abwich, unternahm ich noch eine Stickstoffbestimmung:

0,2524 gr. Substanz gaben 18,8cc N bei 16° C. und 739mm B.

	Berechnet für $C_{15}H_{10}N_2O_8$:	Gefunden:
N:	8,092 %	8,474 %

Da Verunreinigungen den Schmelzpunkt zu erniedrigen pflegen, so dürfte man annehmen, der so synthetisch dargestellte Ester sei reiner erhalten worden, als der durch Nitrierung gewonnene, wenn nicht die Stickstoffbestimmung zu viel Stickstoff ergeben hätte. Die Eigenschaften, wie das ganze chemische Verhalten stimmen sonst ganz überein.

2) Bernsteinsäureparadinitrophenylester

wurde dem soeben beschriebenen Körper analog erhalten. Die Reaktion trat bei derselben Temperatur ein, verlief aber nicht so stürmisch, wie oben. Auch hier erfolgte eine Erstarrung der Masse, nach dem die Gas- (HCl) entwicklung nachgelassen hatte. Das bei 176° C. schmelzende, etwas gefärbte Pulver wurde einer Analyse unterworfen und ergab folgende Resultate:

0,2717 gr. Substanz gaben 19,5cc N bei 18° C. und 739mm B.

	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_8$:	Gefunden:
N:	7,77 %	8,053 %

Das Verhalten und selbst die Färbung stimmten mit dem durch direkte Nitrierung dargestellten p- Dinitrobernsteinsäurephenylester ganz überein.

Ueber die synthetischen Tetranitrophenylester.

Da es mir nicht gelungen ist, auf direktem Wege mehr als ein Wasserstoffatom in jedem Phenolrest zu ersetzen, unternahm ich den Versuch der Esterifizierung des Dinitro-

phenols, in der Hoffnung, auf solche Weise zu der Tetranitroverbindung zu gelangen. Die unter den gewöhnlichen Verhältnissen eingeleitete Reaktion ging unter beständiger Salzsäureentwicklung vor sich. Sobald die Gasentwicklung zu Ende war, goss ich das flüssige Produkt in Wasser, wodurch es sofort zu einem festen Kuchen erstarrte. Schon die leichte Löslichkeit in Alkohol und sogar zum Teil in Wasser zeigte an, dass es nicht der gewünschte Ester war. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle wurden leicht durch Schmelzpunkt (112° C.) und Eigenschaften als unverändertes Dinitrophenol charakterisiert. Die Bildung der Salzsäure ging also auf Kosten der Säure, die dadurch eine Zersetzung der Molekel erlitten hatte und nicht mehr nachzuweisen war, vor sich.

Ueber die Kresylester.

Litteratur.

Während das Phenol, wie wir gesehen haben, wiederholt zur Darstellung von Estern verwendet wurde, ist die Zahl der Versuche mit dem weniger reaktionsfähigen Kresol sehr gering. Mag hier der hohe Preis dieses Präparates oder der Umstand, dass man das Kresol erst vor Kurzem ganz rein erhalten konnte, massgebend gewesen sein, jedenfalls finden wir in der Litteratur nur zwei Kresylester angeführt.

Kemp[1]) studierte die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Kresol. Durch Erhitzen beider Verbindungen in zuge-

[1]) Journ. f. prakt. Chemie, N. F. 1. Seite 408.

schmolzenen Röhren während einiger Tage auf 130—140° C. gelangte er zu dem Chlorid des Kohlensäurephenylester, welches sich sehr reaktionsfähig gegen Ammoniak erwies und mit diesem nach der Gleichung:

$$Cl\text{-}CO\text{-}O\,.\,C_7H_7 + NH_3 = NH_2\text{-}CO\text{-}O\,.\,C_7H_7 + HCl.$$

Carbaminsäurekresylester lieferte.

Letzterer ist leicht löslich in Wasser und krystallisiert aus denselben in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 125° C.

H. Perkin junior und R. Hadgkinson[1]) stellten den Essigsäurephenylester dar durch Einwirkung von Chloracetyl auf Kresol. Der Essigsäurekresylester ist ein farbloses Öl vom Siedepunkte 214° C.

Die Substitutionsderivate der Kresylester sind bis jetzt nicht bekannt. Die Alkyl- und Benzyläther des Kresols, sowie ihre Nitroprodukte wurden in neuester Zeit im hiesigen Laboratorium in Untersuchung gezogen. So haben Goebel[2]) und Merkin[3]) den para und Orthokresyläther $CH_3\,.\,C_6H_4.O.C_2H_5$ zu nitrieren versucht. Fikentscher[4]) und Frische[5]) untersuchten zu verschiedenen Zeiten die Nitroprodukte der Benzylortho- und -parakresyläther, sowie des Parakresylbenzyläthers. Letztere Verbindungen wurden synthetisch aus den nitrierten Componenten erhalten.

Das verwandte P- und O-Kresol, wie die nötigen Säuren wurden aus der chemischen Fabrik von C. G. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, und von mir auf ihre Reinheit (durch Bestimmung von Schmelz- und Siedepunkt) untersucht.

---

[1]) Journal of the chemical society 37, S. 487.
[2]) Inaugural-Dissertation Tübingen 1881.
[3]) „ „ „ 1881.
[4]) „ „ „ 1881.
[5]) „ „ „ 1883.

Oxalsäureparakresylester.

$C_6H_4 . CH_3 - O - C_2O_2 - O - C_6H_4 . CH_3.$

Da die Bildung der Phenylester ohne grosse Schwierigkeiten vor sich ging, glaubte ich annehmen zu können, dass die Darstellung des Kresylester dem analog ebenfalls glatt verlaufen würde bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von einem Mol. Säure mit 2 Mol. des Kresols nach der Gleichung:

$2\,C_6H_4.CH_3.OH + C_2H_2O_4 . 2\,H_2O = C_2O_2(O.C_7H_7)_2 + 4\,NH_2O.$

In ein Gemisch von 25 gr. Parakresol und 14,5 gr. Phosphoroxychlorid (Methode B.) wurde trockne Oxalsäure in kleinen Portionen eingetragen.

Die Reaktion war sehr stürmisch; beim Eintragen der Säure begann eine starke Gasentwicklung bei der konstanten Temperatur von 140° C., und die zäh gewordene Masse färbte sich allmählich intensiv rot. Zuletzt wurde das Produkt dunkelbraun und schäumte nicht mehr auf.

Ich erhitzte darauf so lange, bis das ölige Produkt sich in zwei Schichten getrennt hatte, von denen die untere — die Metaphosphorsäure — sich fest zusammenballte, während die obere — der Ester — eine lichtere Farbe und dünnere Konsistenz annahm. Der Aggregatzustand beider Schichten war auch hier so verschieden und die Trennungsgrenze so scharf, dass man mit der grössten Leichtigkeit durch Abgiessen eine Scheidung erzielen konnte. Die Spuren des Esters, die mit der HPO_3 fest wurden, liessen sich durch Ausziehen mit warmen Wasser, in dem die Säure löslich ist, gewinnen.

Ich bemerke noch, dass durch zu langes Erhitzen auf einmal eine sehr heftige Reaktion beginnt, indem die Phosphorsäure, sowie das unverbrauchte $POCl_3$ auf den Ester zersetzend einwirken: es tritt eine gänzliche Verkohlung ein.

Der gleich nach dem Abgiessen fest gewordene Körper wurde mit Wasser gewaschen und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Über H_2SO_4 getrocknet, ergab er bei einer Analyse folgende Zahlen:

0,2429 gr. Substanz gaben 0,6302 gr. CO_2 u. 0,124 H_2O.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C:	71,11 %	70,85 %
H:	5,18 %	5,67 %
O:	23,71 %	23,58 %

Der Oxalsäureparakresylester ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisiert er in langen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkte 132—133° C. Mit Natriumhydrat gekocht, zerfällt der Ester in Kresol und Oxalsäure, welch' letztere durch Ausfällen mit Chlorcalcium quantitativ bestimmt worden ist:

0,847 gr. Substanz gaben 0,342 gr. CaC_2O_4.

Berechnet für Oxalsäure:	Gefunden:
33,33 %	29,53 %

Die Ausbeute an Oxalsäureparakresylester beträgt etwa 88 % der theoretischen Menge

Bernsteinsäureparakresylester.

$C_6H_4 . CH_3 . O - CO(CH_2)_2CO - O . C_6H_4 . CH_3$.

Zu dieser Verbindung gelangte ich in ganz analoger Weise, indem ich zu einer Lösung von 25 gr. Parakresol und Phosphoroxychlorid 13 gr. Bernsteinsäure in kleinen Portionen eintrug.

Der Prozess beanspruchte etwa zwei und eine halbe Stunde und war zu Ende, als keine Salzsäure mehr entwich. Die Trennung war etwas schwieriger, da die Schichten des Esters und der Metaphosphorsäure nicht scharf, wie beim Oxalsäurekresylester, getrennt waren. Man konnte aber

diese Erscheinung hervorrufen dadurch, dass man zu dem erkalteten aber noch nicht erstarrten Produkte etwas Wasser zusetzte. War aber die Wasserzugabe zu gross, so begann auch hier eine heftige Reaktion, die die Ausbeute beeinträchtigte.

Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol war der Ester rein zu erhalten. Eine Analyse ergab:

0,3296 gr. Substanz gaben 0,878 gr. CO_2 und 0,1822 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{18}O_4$:	Gefunden:
C:	72,48 %	72,67 %
H:	6,04 %	6,14 %
O:	21,47 %	21,19 %

Der Bernsteinsäureparakresylester ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser. Bemerkenswert ist es, dass der Ester in unreinem Zustande in langen, dünnen Nadeln, mit dem Fortschreiten der Reinheit aber in flachen Nadeln und endlich in Tafeln krystallisiert. Das in letzterer Form erhaltene Produkt besitzt einen Schmelzpunkt von 120° C., sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen und spaltet sich durch Kochen mit Alkalien oder starken Säuren leicht in seine Komponenten.

Malonsäureparakresylester.

$C_6H_4 . CH_3 - CO(CH_2)CO - C_6H_4 . CH_3$.

Unter Beachtung der schon öfter erwähnten Verhältnisse, durch Einwirkung von Malonsäure auf Parakresol und Phosphoroxychlorid, erhielt ich den Ester in schönen rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 63° C.

Das anfangs schwach gefärbte Produkt wurde durch wiederholtes Umkrystalliesieren aus Alkohol ganz rein erhalten und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, einer Analyse unterworfen:

0,2992 gr. Substanz gaben 0,8287 gr. CO_2 u. 0,1552 gr. H_2O.

	Berechnet für $C_{17}H_{16}O_4$:	Gefunden:
C:	75,352 %	75,550 %
H:	5,633 %	5,762 %
O:	19,015 %	18,788 %

Der Malonsäureparakresylester ist in seinen Eigenschaften den andern Kresylestern ziemlich gleich. Leichter löslich in Alkohol, Äther u. s. w. und unlöslich in Wasser. Er krystallisiert (aus Alkohol) in ganz weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 63,5° C.

Der Malonsäurekresylester lässt sich viel leichter als die andern verseifen; so genügt z. B. schon verdünnte Natronlauge, um den Ester in Kresol und Malonsäure zu spalten. Säuert man die alkalische, klare Lösung mit concentrierter HCl an, so scheiden sich ölige Tropfen von p- Kresol ab, die in einer Kältemischung erstarrten und abgehoben werden konnten. Um die Malonsäure zu bestimmen, wurde das Filtrat fast zu Trockne eingedampft und aus dem Gemisch von Malonsäure und Chlornatrium die erstere mit Äther ausgezogen. Beim Verdunsten des Äthers schied sie sich dann in Blättchen vom Schmelzpunkte 131° C. aus.

Auf solche Weise ist eine annähernd quantitative Bestimmung der Spaltungsprodukte möglich.

Durch Kochen mit concentrierten Säuren zersetzt sich der Ester ebenfalls zu Malonsäure und Parakresol.

Ueber die Orthokresylester.

Meine sämtlichen Versuche das Orthokresol zu esterifizieren, waren erfolglos. Bei mittlerer Temperatur fand keine Reaktion statt, bei starkem Erhitzen zog das Phosphoroxychlorid Wasser aus den Säuren, indem letztere sich vollständig zersetzten.

Nach Ausgiessen des Reaktionsproduktes in Wasser schied sich das Orthokresol wieder aus.

Versuche zur Darstellung der Derivate der Kresylester.

Wir haben wiederholt gesehen, dass in der Regel die Derivate der Ester nur dann existenzfähig waren, wenn das eingeführte Atom oder Radikal die Parastellung einnehmen konnte. Da aber bei den von mir dargestellten Kresylestern dieselbe schon durch die Methylgruppe besetzt war, so konnte man voraussagen, dass die Derivate der Kresylester sich nicht bilden würden.

Die angestellten Versuche bestätigten vollständig diese Voraussetzung. Ich will hier nicht näher auf die Beschreibung der misslungenen Versuche eingehen, da sie im ganzen nur diejenigen negativen Resultate lieferten, die zu erwarten waren. Bei der Einwirkung von Brom oder concentrierter Salpetersäure erlitten die Kresylester eine teilweise Zersetzung, wobei sich das Kresol als solches in kleinen Öltropfen abschied oder mit der Salpetersäure zu einem Nitroprodukt umsetzte. Die abgeschiedenen Säuren erlitten dabei eine vollständige Zersetzung und verbrannten meist zu CO_2.

Schlussbemerkung.

Zur Übersicht lasse ich eine tabellarische Zusammenstellung der von mir dargestellten Dicarbonsäurephenylester und ihrer Derivate folgen, um die übereinstimmenden und abweichenden Eigenschaften derselben leichter vergleichen zu können.

Oxalsäure	Oxalsäurephenylester	Oxalsäure-Di-Tribromphenylester	Oxalsäure-Di-p-Nitrophenylester
COOH	COO . C_6H_5	COO . $C_6H_2Br_3$	COO . $C_6H_4NO_2$(4.)
|	| Schmp.	| Schmp.	| Schmp.
COOH	COO . C_6H_5 136° C.	COO . $C_6H_2Br_3$ 141° C.	COO . $C_6H_4NO_2$(4.) 258° C.
Schmp. 212° C.	Löslich in C_2H_5OH.	Löslich in C_6H_6.	Unlöslich in Benzol.
Sublimirt.	Sublimirt.		
Bernsteinsäure	Bernsteinsäurephenylester	Bernsteinsäure Di-p-Bromphenylester	Bernsteinsäure Di-p-Nitrophenylester
COOH	COO . C_6H_5	COO . C_6H_4Br(4.)	COO . $C_6H_4NO_2$(4.)
|	|	|	|
$(CH_2)_2$	$(CH_2)_2$	$(CH_2)_2$	$(CH_2)_2$
|	| Schmp.	| Schmp.	| Schmp.
COOH.	COO . C_6H_5 118° C.	COO . C_6H_4Br(4.) 108° C	COO . $C_6H_4NO_2$(4.) 178° C.
Schmp. 180° C.	Löslich in C_2H_5OH.	Löslich in C_6H_6.	Unlöslich in Benzol.
Malonsäure	Malonsäurephenylester	Malonsäure-Di-p-Bromphenylester	Malonsäure-Di-p-Nitrophenylester
COOH	COO . C_6H_5	COO . C_6H_4Br(4.)	COO . $C_6H_4NO_2$(4.)
|	|	|	|
CH_2	CH_2	CH_2	CH_2
|	| Schmp.	| Schmp.	| Schmp.
COOH.	COO . C_6H_5 47.5° C.	COO . C_6H_4Br(4.) 119° C.	COO . $C_6H_4NO_2$(4.) 190° C.
Schmp. 132° C.	Löslich in C_2H_5OH.	Löslich in C_6H_6.	Unlöslich in Benzol.

Fumarsäure COOH | $(CH)_2$ | COOH Sublimirt.	Fumarsäurephenylester $COO . C_6H_5$ | $(CH)_2$ | $COO . C_6H_5$ Schmp. 169° C. Löslich C_5H_6. Sublimirt.	Fumarsäure - Di - p - Bromphenylester $COO . C_6H_4Br(4.)$ | $(CH)_2$ | $COO . C_6H_4Br(4.)$ Schmp. 160° C. Löslich in C_6H_6.	Fumarsäure - Di - p - Nitrophenylester $COO . C_6H_4NO_2(4.)$ | $(CH)_2$ | $COO . C_6H_4NO_2(4.)$ Schmp. 205° C. Sehr schwer löslich in Benzol.
Kresylester	Oxalsäure-Di-p-Kresylester $COO . C_6H_4 . CH_3(4.)$ | $COO . C_6H_4 . CH_3(4.)$ Schmp. 132.3° C. Löslich in C_2H_5OH.	Bernsteinsäure-Di-p-Kresylester $COO . C_6H_4 . CH_3(4.)$ | $(CH_2)_2$ | $COO . C_6H_4 . CH_3(4.)$ Schmp. 120° C. Löslich in $C_2H_5 OH$.	Malonsäure-Di-p-Kresylester $COO . C_6H_4 . CH_3(4.)$ | CH_2 | $COO . C_6H_4 . CH_3(4.)$ Schmp. 131° C. Löslich in $C_2H_5 OH$.

Die Ester schmelzen 70—80° C. niedriger als die entsprechenden Säuren.

Bei den Brom- und Nitroprodukten liegt der Schmelzpunkt in der Regel über dem der Ester.

Die Bromderivate sind schwerer löslich, die Nitroprodukte ganz unlöslich in den verschiedensten Lösungsmitteln. Die Ester und die Bromderivate krystallisieren gut, meist in nadelförmigen, bis jetzt nicht gemessenen Krystallen; die Nitroverbindungen sind alle amorphe Pulver.

Besonders weise ich noch darauf hin, dass in dass esterifizirte Phenol eintretende Substituenden fast immer[1]) in Parastellung zur Hydrooxylgruppe gehen. Ist aber erstere benetzt, wie z. B. in den Parakresylestern, so gelingt es nicht, Substitutionsderivate zu erhalten.

Es verhalten sich also in dieser Hinsicht die Ester der zweibasischen Säuren analog denen der Phosphorsäure.

[1]) Bei der Nitrierung des Malonsäurephenylesters bildet sich, wie wir gesehen haben, auch wenig Orthonitrophenol

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 5
Litteratur 7
Über das Phosphoroxychlorid 12
Oxalsäurephenylester 13
Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol 15
Einwirkung von Oxalsäure auf Phenol und $POCl_3$ 16
Einwirkung von P_2O_5 auf Phenol und Oxalsäure 17
Einwirkung von HCl auf Phenol und Oxalsäure 18
Einwirkung von $ZnCl_2$ auf Phenol und Oxalsäure 19
Einwirkung von Oxalsäure auf Phosphorsäurephenylester . 19
Oxalsäure-Di-Tribromphenylester 21
Oxalsäure-Di-p-Nitrophenylester 23
Versuch zur Amidirung des Oxalsäure-Di-p-Nitrophenylesters 26
Über die Darstellung der Parabansäure 26
Oxamid 28
Bernsteinsäurephenylester 30
Bernsteinsäure-Di-p-Bromphenylester 33
Bernsteinsäure-Di-p-Nitrophenylester 34
Über Bernsteinsäure-Di-p-Amidophenylester 36
Malonsäurephenylester 37
Malonsäure-Di-p-Bromphenylester 39
Malonsäure-Di-p-Nitrophenylester 40
Fumarsäurephenylester 42
Fumarsäure-Di-p-Nitrophenylester 44
Fumarsäure-Di-p-Bromphenylestsr 46
Über die Chlorderivate der Ester 47
Versuch zur synthetischen Darstellung der nitrierten Ester 48
I. Aus Orthonitrophenol 48
II. Aus Paranitrophenol 49
Malonsäure-Di-p-Nitrophenylester . . } . . . 49
BernsteinsäureDi-p-Nitrophenylester . } synthetisch . . . 50
Über die Tetranitrophenylester . . . } . . . 50
Über Kresylester 51
Litteratur 51
Oxalsäure-Di-p-Kresylester 53
Bernsteinsäure-Di-p-Kresylester 54
Malonsäure-Di-p-Kresylester 55
Über die Orthokresylester 56
Versuche zur Darstellung der Derivate der Kresylester . . 57
Schlussbemerkung 58

Zu beachten!

	Statt:	Lies:
Seite 5,	Zeile 20 So man wird,	So wird man.
„ 21,	Hexabromoxalsäure-phenylester,	Oxalsäure-Di-Tribrom-phenylester.
„ 23	Dinitrooxalsäurephenyl-ester,	Oxalsäure-Di-p-Nitro-phenylester.
„ 26	Versuch zur Amidirung des p-Nitrooxalsäure-phenylesters	Versuch zur Amidirung des Oxalsäure-Di-p-Nitrophenylesters.
„ 33	Bernsteinsäuredibrom-phenylester,	Bernsteinsäure-Di-p-Bromphenylester.
„ 34	Bernsteinsäuredinitro-phenylester,	Bernsteinsäure-Di-p-Nitrophenylester.
„ 36	Über Amidobernstein-säurephenylester,	Über Bernsteinsäure-Di-p-Amidophenylester.
„ 39	Malonsäuredibromphenyl-ester,	Malonsäure-Di-p-Brom-phenylester.
„ 40	Malonsäuredinitrophenyl-ester,	Malonsäure-Di-p-Nitro-phenylester.
„ 44	p-Dinitrofumarsäure-phenylester,	Fumarsäure-Di-p-Nitro-phenylester.
„ 46	Fumarsäuredibromphenyl-ester,	Fumarsäure-Di-p-Brom-phenylester.
„ 49	Malonsäuredinitrophenyl-ester,	Malonsäure-Di-p-Nitro-phenylester.
„ 50	Bernsteinsäurediphara-phenylester,	Bernsteinsäure-Di-p-Nitrophenylester.
„ 50	Dinitrophenols,	m-o-Dinitrophenols.
„ 53	Oxalsäureparakresylester,	Oxalsäure-Di-p-Kresyl-ester.
„ 54	Bernsteinsäureparakresyl-ester,	Bernsteinsäure-Di-p-Kresylester.
„ 55	Malonsäureparakresyl-ester,	Malonsäure-Di-p-Kresyl-ester.